INSTITUTUL POLITEHNIC IAŞI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Conf. dr. Olga Vicol Şef lucr. dr. Ioan Berdan
Şef lucr. Lucia Bosnea

CURS DE CHIMIE ANORGANICĂ

Partea III

Iaşi — 1989

I N S T I T U T U L P O L I T E H N I C I A S I

FACULTATEA DE TEHNOLOGICE CHIMICA

Conf.dr. OLGA VICOL Sef lucr.dr. IOAN BERDAN

Sef lucr. LUCIA BOSNEA

C U R S
de
C H I M I E A N O R G A N I C A

Partea III

- 1989 -

C U P R I N S

	Introducere	1
I.	CARACTERIZAREA GENERALA A METALELOR	3
I.2.a.	Metale tranziţionale.	6
I.2.b.	Raze atomice şi ionice.	1o
I.2.c.	Stări de oxidare	1o
I.2.d.	Potenţiale de ionizare.	12
I.2.e.	Alte proprietăţi fizice şi chimice generale	13
II.	LEGATURA CHIMICA IN COMBINATII COMPLEXE	15
II.1.	Teoria coordinaţiei a lui Werner	15
II.2.	Reprezentări bazate pe teoria electronică a valenţei	19
II.2.a.	Teoria electrostatică precuantică	19
II.2.b.	Reprezentări bazate pe teoria polarizării .	22
II.2.c.	Reprezentări bazate pe teoria legăturii covalente	23
II.3.	Teorii cuantice ale legăturii metal-ligand.	24
II.3.a.	Metoda legăturii de valenţă	26
II.3.b.	Stabilirea nivelelor energetice pentru un ion metalic liber.	33
II.3.c.	Teoria cîmpului cristalin	44
II.3.d.	Natura liganzilor şi proprietăţile complecşilor	52
II.3.e.	Teoria cîmpului de liganzi	55
III.	PROPRIETATILE OPTICE ALE SUBSTANTELOR . . .	64
III.1.	Spectre moleculare	64
III.2.	Spectre electronice (vizibil şi UV). . . .	66
III.3.	Spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe	69
III.4.	Spectre cu transfer de sarcină	85
III.5.	Influenţa liganzilor-Seria spectrochimică. .	88
III.6.	Seria nefalauxetică	9o
IV.	IZOMERIA COMBINATIILOR COMPLEXE	1o1
IV.1.	Izomerie de coordinare.	1o1
IV.2.	Polimeria de coordinare.	1o2

IV.3.	Izomeria de ionizare	1o3
IV.4.	Izomeria geometrică	1o3
IV.4.a.	Complecşi cu numărul de coordinaţie 4 . . .	1o4
IV.4.b.	Complecşi cu numărul de coordinaţie 6 . . .	1o4
IV.4.c.	Complecşi polinucleari	1o6
IV.4.d.	Atribuirea configuraţiei izomerilor geometrici	1o8
IV.4.e.	Spectre electronice	1o8
IV.4.f.	Spectre de vibraţie(IR).	11o
IV.5.	Izomerie optică	111
IV.5.a.	Asimetrie moleculară	112
IV.5.b.	Asimetria atomului donor	113
IV.5.c.	Combinaţii complexe cu liganzi optic activi.	114
IV.5.d.	Metode de dedublare	114
IV.5.e.	Activitate configuraţională.	115
IV.6.	Izomerie de legătură	116
IV.6.a.	Nitro şi nitrito combinaţii.	116
IV.6.b.	Tio şi izotiocianaţii	118
V.	STABILITATEA COMBINATIILOR COMPLEXE	121
V.1.	Rolul ionului metalic	125
V.2.	Rolul ligandului	126
VI.	REACTIVITATEA CHIMICA A COMBINATIILOR COMPLEXE	134
VI.1.	Reacţii de substituţie	134
VI.2.	Reacţii de hidroliză	136
VI.3.	Reacţii de adiţie	15o
VI.4.	Chelaţi sintetici modele pentru sisteme biologice	169
VII.	COMPUSI CICLICI ANORGANICI	185
VII.1.	Tipuri de cicluri anorganice	186
VII.2.	Clasificare	189
VII.3.	Factori care determină structura şi stabilitatea ciclurilor anorganice	21o
VII.4.	Caracterul aromatic al ciclurilor anorganice	222
VII.5.	Importanţa compuşilor ciclici anorganici . .	229

VIII. POLIMERI ANORGANICI 231
VIII.1. Clasificare 231
VIII.2. Capacitatea elementelor de a forma polimeri în funcţie de poziţia lor în sistemul periodic 232
VIII.3. Polimeri anorganici homocatenari 234
VIII.4. Polimeri anorganici heterocatenari 237
IX. COMPUSI METAL - ORGANICI 253
IX.1. Carbonilii metalici 277
BIBLIOGRAFIE 295

INTRODUCERE

In ultimii ani chimia anorganică s-a dezvoltat mult pe baze unei noi orientări spre domenii foarte interesante şi puţin abordate anterior.

De aceea ne-am propus în cele ce urmează să prezentăm tocmai acele clase de combinaţii anorganice pe care le putem numi „clase speciale de compuşi anorganici". In acest cadru se pot cuprinde combinaţiile complexe, compuşii ciclici anorganici, polimeri anorganici şi compuşii metal - carbon. Toate acestea ridică probleme foarte interesante de structură, comportare şi deci reprezintă combinaţii de mare interes teoretic şi practic.

Combinaţiile complexe, cunoscute încă de la începutul secolului XX au reprezentat un domeniu de mare interes teoretic. Mai tîrziu prin dezvoltarea şi aprofundarea cunoştinţelor în legătură cu interacţia metal - ligand, au apărut aspecte noi extrem de interesante, din punct de vedere teoretic. In ultimii 10 - 15 ani s-au sintetizat şi studiat prin mijloace moderne un număr impresionant de combinaţii complexe ale unor metale tranziţionale cu structură d^8 - d^{10} care s-au dovedit de un interes practic deosebit. Ne referim la combinaţiile complexe ale Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Ru(III), Rh(III), Ir(III) etc. care au aplicaţii în cataliză, în biologie şi medicină.

Bioanorganica apărută din întrepătrunderea chimiei anorganice cu chimia organică, fizica, biologia dar şi cu matematica şi medicina reprezintă un domeniu de mare actualitate în care un loc aparte îl au acele combinaţii complexe care pot juca rol de transportori de oxigen, azot etc. şi cele cu rol de medicamente în tratarea unor boli ce ridică probleme extrem de deficile cum ar fi boala canceroasă.

O altă clasă importantă de combinaţii o reprezintă ciclurile anorganice.

Deşi prima formulă ciclică în chimia anorganică aparţine lui G.G.Lindboom care în 1875 a propus-o pentru trimetafosfatul de sodiu iar în 1880 Glazel una asemănătoare pentru tetrametafosfatul de sodiu, dezvoltarea acestui capitol pe baza metodelor moderne de studiu putem spune că s-a făcut în ultimele decenii ale secolului XX.

Numărul mare de compuşi ciclici anorganici pe care-i întîlnim la B, Si, Ge, P, As, S, N, O sînt interesanţi ca structură şi tipuri de legături realizate (σ , π , donor - acceptor) dar şi ca utilizări deosebite în tehnică.

Chimia polimerilor anorganici constituie trecerea de la reacţiile tradiţionale în soluţii apoase la conducerea reacţiilor în soluţii neapoase sau în stare topită.

Polimerii anorganici - substanţe caracterizate printr-o dimensiune mare a moleculelor de tipul sticlei, cimentului, diamantului etc. sînt combinaţii extrem de interesante din punct de vedere teoretic dar şi cu aplicaţii, utilizări practice deosebite. Un număr mare de oxizi, sulfuri, nitruri, carburi , siliciuri sînt de fapt polimeri anorganici cu importante aplicaţii în practică.

In sfîrşit altă clasă de compuşi „speciali" anorganici o reprezintă chimia compuşilor metal - carbon denumită azi şi cea de a III-a chimie. Ea cuprinde combinaţii în care o grupare organică este legată direct de un atom central mai electropozitiv decît carbonul.

Toate elementele, afară de gazele rare, pot da asemenea compuşi în care apare ca o caracteristică comună legătura element - carbon.

Compuşi ca metalocenii, carbonilii, etil sodiul şi mulţi, mulţi alţii sînt compuşi extrem de interesanţi prin varietatea lor, prin problemele de structură şi tip de legătură pe care le ridică şi fără îndoială prin aplicaţiile lor.

Cunoaşterea şi aprofundarea acestor combinaţii anorganice de tip special permite cercetătorului sau profesorului să-şi lărgească orizontul cunoştinţelor, să intuiască şi să inoveze într-un domeniu fascinant care în viitor poate permite nebănuite satisfacţii.

I. CARACTERIZAREA GENERALA A METALELOR

Deşi toate metalele se caracterizează printr-un ansamblu de proprietăţi bine conturate, caracterul metalic variază în limite mari în trecerea de la un element la altul.

După structura lor electronică, elementele cu caracter metalic pot fi grupate în următoarele categorii :

- metale de tip s - respectiv p numite şi metale reprezentative pentru care electronii exteriori sînt electroni s şi p ;
- metale tranziţionale - pentru care sînt în curs de completare subnivelele 3d, 4d, 5d şi respectiv 4f,5f.

Este clar că diferenţierea în comportarea acestor elemente ca şi a combinaţiilor lor va depinde în primul rînd de structura lor electronică.

Metalele de tip s şi p sînt caracterizate prin faptul că electronii lor de legătură fac parte din stratul exterior al atomului iar nivelele electronice interioare sînt complet ocupate.

Speciile ionice corespunzătoare stărilor de oxidare caracteristice elementelor de tip s au o configuraţie electronică exterioară de tip gaz rar, iar cele de tip p - o configuraţie cu 18 electroni (afară de Al(III) care are 8 electroni).

Drept urmare a acestui fapt se apreciază că electronii din penultimul strat vor avea o contribuţie minoră la comportarea chimică a elementelor respective. Electronii de legătură sînt în general în număr mic, bine separaţi de restul nivelelor ocupate (mai ales la cele s) fapt ce va fi reflectat în diferenţe destul de mari între dimensiunile atomilor şi ionilor corespunzători.

Spre deosebire de acestea - elementele tranziţionale au orbitale (n-1)d şi (n-2)f în curs de completare. Orbitalele (n-1)d se caracterizează: printr-o extindere spaţială relativ mare, electronii care le ocupă sînt situaţi la periferia ionului, şi vor fi puternic influenţaţi de vecinătatea lor, influenţînd-o la rîndul lor. Din aceste motive unele proprietăţi ale ionilor metalelor de tranziţie vor fi sensibile la numărul şi distribuţia electronilor în subnivelul d parţial ocupat. Ca urmare ioni cu aceeaşi stare de oxidare dar cu număr diferit de electroni d vor

prezenta diferenţe importante în comportarea lor chimică.

Orbitalii 4f au o extindere spaţială apreciată faţă de raza metalică - de aproximativ jumătate din aceea a orbitalelor 3d. De aceea ei au o contribuţie aproape neînsemnată la comportarea chimică a elementelor respective. Motiv pentru care elementele tranziţionale 4f sînt asemănătoare din punct de vedere chimic.

Electronii 4f nu participă la formarea legăturii chimice şi acest fapt le deosebeşte pe lantanide de metalele de tranziţie d.

Subnivelul 5f, mai puţin concentrat în apropierea nucleului şi mai puţin ecranat de nivele exterioare ocupate decît subnivelul 4f - conduce la participarea electronilor 5f la interacţia chimică în mai mare măsură decît a celor 4f.

De aceea actinidele ocupă o poziţie intermediară între lantanide şi metalele tranziţionale d.

In ceea ce priveşte variaţia proprietăţilor acestor elemente pe orizontală (în perioadă) sau pe verticală (în grupe) există unele diferenţieri. Elementele metalice din grupele A (de tip s şi p) sînt caracterizate printr-o variaţie gradată, bine conturată a proprietăţilor lor fizice şi chimice de-a lungul unei perioade, cu numărul de ordine Z. De exemplu, în perioade potenţialul de ionizare creşte progresiv, caracterul metalic scade şi cel nemetalic se accentuează, în acelaş sens scăzînd şi caracterul reducător al metalelor.
In schimb în grupe, metalele s şi p se caracterizează prin proprietăţi asemănătoare, fără a exclude o oarecare variaţie a acestora.
La metalele de tranziţie variaţia proprietăţilor în perioadă este mult mai puţin accentuată.

In cazul metalelor tranziţionale, la care pot participa la interacţia chimică electronii n s şi (n-1)d se constată asemănări ale proprietăţilor atît pe orizontală cît şi pe verticală (mai ales în perioade).

In ceea ce priveşte capacitatea metalelor de a forma combinaţii complexe trebuie să remarcăm următoarele: In cadrul elementelor reprezentative sînt cuprinse elemente cu caracter

metalic din grupele I A - IV A (ns^1, ns^2, ns^2np^1 şi ns^2np^2).

Metalele alcaline şi alcalino-teroase se caracterizează printr-o capacitate foarte redusă de a forma combinaţii complexe - cea mai redusă dintre toate metalele. Această comportare este normală datorită proprietăţilor lor ca: sarcină mică, volum mare, stabilitate mare a învelişului exterior al ionilor, proprietăţi ce determină o acţiune polarizantă neînsemnată pentru ionii lor.

Capacitatea metalelor IA şi IIA de a forma combinaţii complexe scade în grupă cu n(cu creşterea razei ionice): litiu are cea mai mare capacitate de complexare dintre metalele I A iar beriliu la elementele II A urmat de magneziu.

La trecerea de la elementele grupei I A la II A se observă o creştere a capacităţii de a forma complecşi determinată de creşterea sarcinii şi de scăderea razei ionice pentru speciile M(II) comparativ cu cele M(I).

Aşa cum se va vedea în viitor acestor metale le vor fi caracteristici aquocomplecşii. In soluţie apoasă ionii acestor metale sînt hidrataţi.

In afară de aceştia pentru metalele II A se mai semnalează amoniacaţi: $[Be(NH_3)_4]Cl_2$, $MgCl_2 \cdot 6NH_3$ etc, halogeno-complecşi $[BeX_4]^{2-}$. Elementele grupei II A dau chelaţi cu etilendiamina, o-fenantrolina etc.

Metalele de tip p (elementele grupei III A şi IV A) se caracterizează printr-o variaţie mult mai puţin regulată a proprietăţilor lor generale fizice şi chimice.

Factorii care determină această comportare pot fi: variaţia dimensiunilor atomice şi ionice, natura penultimului strat electronic, efectul perechii de electroni inerţi, efectul contracţiei „d" şi „f", particularităţile structurii lor cristalină.

Structura lor electronică exterioară: ns^2np^1 şi ns^2np^2 explică şi unele asemănări în comportarea lor chimică generală. Factorii menţionaţi mai sus aduc unele diferenţe în comportare.

Electronii inerţi se caracterizează prin incapacitatea de a participa la interacţia chimică. Ei sînt atraşi mai puternic de nucleu decît cei p şi manifestă rezistenţă la participarea la legături chimice. Acest efect este mai pronunţat la elementele grupei IV A şi V A decît la grupa III A.

Datorită locului lor în sistemul periodic la limita între elementele cu caracter metalic şi nemetalic ca şi datorită particularităţilor structurii lor electronice ele vor forma combinaţii cu un grad de covalenţă mai mult sau mai puţin pronunţat. Combinaţiile Al, Ga, In, au proprietăţi intermediare între metale şi nemetale.

Ei reprezintă sisteme deficitare în electroni (cu un sextet de electroni exteriori după formarea legăturii chimice). Aceasta conduce la o comportare şi structuri neaşteptate pentru speciile MX_3.

Sînt acceptori de electroni de aceea vor avea tendinţa de a forma combinaţii complexe cu o varietate destul de mare de molecule şi anioni cu proprietăţi donoare (H_2O, NH_3, PCl_3, X^-) şi cu hibridizare sp^3. Această capacitate acceptoare descreşte în serie: Al, Ga, In (Tl).

Compuşii lor deficitari în electroni dau dimeri prin legături tricentrice.

La elementele grupei a IV-a SnX_4 şi PbX_4 sînt hidrolizabile, de exemplu:

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons [SnCl_4(H_2O)_2] \quad \text{urmată de}$$

$$[SnCl_4(H_2O)_2] + 4H_2O \rightleftharpoons H_2[Sn(OH)_6] + 4HCl$$

Elementele plumb şi staniu au preferinţă pentru liganzi H_2O, OH^-, β- dicetona, ioni halogenură X^-.

Structurile halocomplecşilor lor şi a complecşilor în general este sp^3 şi d^2sp^3.

I.2.a. Metale tranziţionale

Elementele chimice cu caracter metalic care din punct de vedere al structurii electronice se caracterizează prin prezenţa în atomii sau ionii lor a orbitalelor d sau f parţial ocupate poartă numele de metale tranziţionale.

Conform definiţiei date reiese că vom putea distinge două categorii de metale tranziţionale: metale tranziţionale de tip d şi metale tranziţionale de tip f ce cuprind lantanidele şi actinidele.

In categoria I-a vor fi cuprinse deci şi elementele Cu, Ag, Au care au configuraţia stării fundamentale $(n-1)d^{10}ns^1$ şi

care au orbitale d parțial ocupate numai în speciile ionice. De exemplu: Cu(II): $3d^9$; Ag(II): $4d^9$; Au(III): $5d^8$. La fel se vor include elementele: Sc, Y, La, Ac, care conțin electroni d numai în stare atomică cu configurația electronică a stării fundamentale $(n-1)d^1ns^2$).

Trebuie să menționăm, pe de altă parte că elemente cum sînt Zn, Cd, Hg nu pot fi cuprinse în categoria metalelor tranziționale deoarece nici ionii lor nu conțin orbitale d parțial ocupate cu electroni.

Se cunosc patru serii de metale tranziționale d: Sc - Cu; Y - Ag; La și Hf - Au, Ac și Kurciatoviul (104) din a patra serie.

Spre deosebire de metalele tipice sau reprezentative metalele tranziționale au unele caracteristici specifice. Cauza acestor diferențe de comportare se atribuie creșterii specifice a sarcinii nucleare efective de-a lungul seriilor tranziționale, determinată de ecranarea diferită a nucleului de către electronii caracterizați prin numere cuantice ℓ diferite.

Se știe că puterea de penetrație a electronilor și deci și puterea lor de ecranare scade în ordinea $s > p > d > f$. Această serie reprezintă și ordinea descreșterii energiei de legătură a electronului de nucleu.

Acest motiv face ca atît în seriile d cît și cele f să apară o creștere a sarcinii nucleare efective.

In procesul de completare a orbitalilor atomici electronul destructiv ocupă acea poziție vacantă care conduce la realizarea stării energetice celei mai joase: starea fundamentală.

Deci pentru stabilirea ordinei de ocupare cu electroni a orbitalilor atomici trebuie cunoscută ordinea succesiunii energetice relative a acestora.

Energia fiecărui nivel depinde de ocuparea cu electroni a celorlalte nivele. Se poate trasa o diagramă a variației energiei relative a orbitalilor atomici cu Z.

Din diagramă reese faptul că energia orbitalilor atomici scade cu Z într-un mod ce depinde de natura orbitalilor.

Descreșterea energiei orbitalilor atomici este o consecință a faptului că: măsura în care un electron dintr-o orbitală

dată este ecranat față de sarcina nucleară de către ceilalți electroni din atom nu este suficientă pentru a împiedica o creștere continuă a Zeff cu numărul atomic.

Datorită ecranării incomplete fiecare electron este supus unui Zeff mai mare. Energia electronilor scade cu creșterea lui Zeff.

Datorită puterii de penetrație foarte scăzute a orbitalilor 3d față de cele s sau p, energia nivelului 3d rămîne un timp nemodificată cu creșteres lui Z pînă la realizarea configurației Argonului.

De aceea la K și Cd electronul **distinctiv** este 4**s**.

Pentrucă electronii 4s nu ecranează eficient orbitalele 3d față de sarcina nucleară crescută energia orbitalelor 3d descrește sub aceea a orbitalelor 4p și la Sc începe completarea cu electroni a nivelului 3d.

Acești electroni d ecranează tot mai mult nivelul 4p în așa fel încît 3d continuă să rămînă disponibil și mai stabil. Deci odată începută completarea nivelului 3d ea continuă pînă la ocuparea completă a acestuia cu electroni.

Fenomenul descris mai sus se repetă și în celelalte perioade (5, 6, 7) și explică apariția celorlalte serii de tranziție d. La perioadele 6 și 7 după Le respectiv Ac după ocuparea cu un electron a nivelului (n-1)d aceasta este întreruptă ca urmare a stabilizării orbitalelor 4f și respectiv 5f. Așa apar lantanidele și actinidele. Aceste concluzii se desprind din urmărirea diagramelor ce reprezintă variația energiei de legătură a unui electron într-o orbitală funcție de Z.

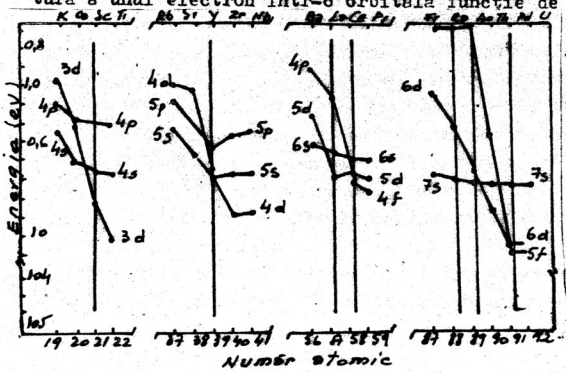


Fig. I.1. Variația energiei de legătură a unui electron, funcție de numărul atomic

Din diagrame reiese clar că ocuparea cu electroni a orbitalelor 3d și 4d începe la Sc(Ar) $3d^1 4s^2$ respectiv Y:(Kr) $4d^1 5s^2$. La elementele cu Z > 21 ordinea 3d - 4s este inversată lucru care aduce după sine o modificare a comportării chimice.

In perioadele 6 și 7 situația se complică și mai mult prin faptul că după La Z = 57 ($5d^1 6s^2$) începe ocuparea cu electroni a subnivelului 4f. Orbitalii 5d reîncep să se ocupe cu electroni la elementul Hf. La fel se întîmplă în perioada 7-a după Actiniu (89). Aici se întrerupe completarea lui 6d și se începe ocuparea cu 14 electroni a subnivelului 5f. Elementul 104 , kurciatoviul are structura electronică $5f^{14} 6d^2 7s^2$; deci el este analog Hf.

Se mai poate remarca faptul că la unele elemente în locul configurației $(n-1)d^n ns^2$, apare configurația $(n-1)d^{n+1} ns^1$ și chiar $(n-1)d^{n+2} ns^0$.

Devierile observate de la ordinea așteptată de completare cu electroni a acestor nivele se explică prin stabilitatea suplimentară indusă de prezența unui subnivel d pe jumătate sau complet ocupat.

Configurația electronică cu orbitalul s parțial ocupat se explică prin faptul că energiile orbitalelor 5s și 4d de exemplu sînt foarte apropiate.

Odată cu creșterea lui Z separarea între orbitalele 5d și 6s crește, de unde și o regularitate mai pronunțată în ocuparea cu electroni a subnivelului d la aceste elemente.

De exemplu: Cr: $3d^5 4s^1$; Cu: $3d^{10} 4s^1$; Ni: $3d^8 4s^2$; Mo: $4d^5 5s^1$;
Tc: $4d^6 5s^1$; Pd: $4d^{10} 5s^0$; Ag: $4d^{10} 5s^1$; Cd: $4d^{10} 5s^2$;
Pt: $5d^9 6s^1$; Au: $5d^{10} 6s^1$; Hg: $5d^{10} 6s^2$.

In concluzie, putem spune că, pentru un atom dat în stare fundamentală, configurația electronică depinde de mai mulți factori: a) ecranarea unui electron dat, față de sarcina nucleară, de către ceilalți electroni; b) interacțiile directe dintre electroni. De fapt acest ultim motiv determină scindarea unei configurații electronice date în termeni. Ca să exemplificăm cele spuse: la Mo și Ag se observă preferința pentru configurațiile $4d^5$, $4d^{10}$. Dar la Tc de exemplu ($4d^6 5s^1$) lucrurile se schimbă. Aici sînt preponderenți alți factori. In ordinea importanței acești factori sînt: atracția între nucleu și electroni, ecranarea unui electron de ceilalți, repulsiile interelectronice și forțele de schimb.

I.2.b. Raze atomice și ionice

Pentru un atom izolat mărimea razei este direct proporțională cu n^2 (pătratul numărului cuantic principal) și invers proporțională cu numărul atomic Z. De aceea ne vom aștepta ca într-o perioadă caracterizată de un anume n, volumul atomic să scadă cu Z, iar într-o grupă să crească cu n.

In cazul metalelor tranziționale d și f se va observa deci o contracție a razelor atomice. Deoarece însă electronii f nu sînt implicați în legătura metalică efectul contracției se face mai mult simțit în seria lantanidelor și actinidelor.

Creșterea sarcinii nucleare efective de-a lungul unei serii, consecință a ecranării destul de slabe a unui electron

Dintr-o cercetare atentă a celor trei serii tranziționale d, se constată următoarele: apare o diferență mică ($0,02 A^0$) între razele atomice ale elementelor 4d și 5d spre deosebire de diferențe de aproximativ $0,1 A^0$ și chiar mai mult între razele atomice ale elementelor 3d și 4d. Diferența mică observată în cazul elementelor 4d și 5d se explică prin contracția lantanidică evidentă la aceste serii. Ca o consecință a acestui fapt vor apare proprietăți fizice și chimice foarte asemănătoare pentru elementele celor două serii.

Pe de altă parte, datorită faptului că la metalele tranziționale electronul distinctiv este situat într-o orbitală interioară este de așteptat ca diferențele observate între razele lor atomice să fie mult mai mici față de diferențele între razele atomice ale elementelor reprezentative.

Si razele ionice suferă variații cu numărul atomic Z. Datorită gradului diferit de interacție al electronilor d și f cu vecinătatea ionului respectiv va apare o diferență între cele două tipuri de metale tranziționale. Electronii 4f ecranați de către aranjamentul $5s^2 5p^6$ vecinătatea acestor ioni va avea un efect foarte redus sau chiar nul asupra lor spre deosebire de electronii d exteriori care sînt direct expuși acestei vecinătăți.

I.2.c. Stări de oxidare

Metalele tranziționale au o caracteristică foarte importantă din punct de vedere chimic care constă în proprietatea

lor de a funcţiona în mai multe stări de oxidare.

Această proprietate a lor se explică prin faptul că energia necesară pentru a îndepărta succesiv electronii este de acelaş ordin de mărime ca şi energia care se obţine din formarea unui număr mai mare de legături.

La o cercetare atentă a tuturor metalelor de tranziţie se observă o serie de tendinţe: primii membri din fiecare serie prezintă un număr relativ mic de stări de oxidare; în centrul seriei numărul acestora creşte atingînd un maxim după care pentru ultimii membri ai seriei să descrească.

In ce priveşte starea de oxidare maximă se observă că la I-a serie ea creşte de la +III(Sc) la +VII(Mn); apoi scade la +II(Zn).

In cea de a II şi III serie cea mai înaltă stare de oxidare este +8 (Ru, Os).

In interiorul unei grupe de metale de tranziţie apare preferinţa pentru stări de oxidare superioare odată cu creşterea lui Z: la Fe(+II,+III); la Os(+IV,VI,VIII). Putem aprecia că stările de oxidare superioare lui +4 sînt mai caracteristice pentru a II şi a III serie. Aceste tendinţe se pot explica prin faptul că stările de oxidare maxime ale metalelor de tranziţie se pot corela cu numărul de electroni d şi s disponibile pentru legătură.

Elementele din prima jumătate a fiecărei serii de tranziţie folosesc pentru realizarea stărilor lor de oxidare toţi electronii d şi s (deci starea de oxidare maximă a acestora ca şi numărul acestora va creşte cu numărul electronilor d).

La cealaltă jumătate a seriilor însă numărul electronilor impari d scade cu creşterea numărului atomic Z. In acelaş timp creşte şi separarea energetică între electronii d şi s fapt care conduce la descreşterea posibilităţii de folosire a electronilor d în legătură. De aici urmarea firească a descreşterii numărului stărilor de oxidare ca şi a stării maxime scăzute a acestor elemente.

Urmărind îndeaproape comportarea metalelor tranziţionale din prima serie putem scoate o serie de concluzii: ionii M(II) şi M(III) sînt cele mai stabile pentru aceste elemente; numai Cu posedă o specie monovalentă pozitivă Cu(II); odată cu creşterea

lui Z oxidarea elementului la specia M(II) devine tot mai dificilă; în aceeaşi ordine crescînd şi dificultatea de oxidare a stărilor inferioare de valenţă.

Afară de cupru toate elementele primei serii sînt agenţi reducători faţă de ionul hidroniu.

Speciile ionice corespunzătoare stărilor maxime de oxidare Co(III), FeO_4^{2-}, MnO_4^- sînt agenţi oxidanţi suficient de tari pentru a pune în libertate O_2 în soluţie apoasă.

Speciile ionice corespunzătoare stării inferioare de oxidare: Ti(II), V(II), Cr(II) sînt agenţi reducători care pun în libertate H_2 din soluţii acide.

Seriile II şi III sînt diferite de seria I. Ele sînt mai dificil de oxidat decît analogii lor din prima serie. De asemenea ele sînt mai greu de oxidat odată ce numărul Z creşte.

Se mai constată faptul că speciile corespunzătoare stărilor inferioare de oxidare pot exista ca ioni mono atomici în soluţie şi în stare cristalină. Spre deosebire de acestea speciile corespunzătoare stărilor maxime de oxidare, caracterizate printr-o acţiune polarizantă extrem de puternică, nu pot exista ca atare ci numai ca sisteme poliatomice cu elemente puternic electronegative (O, F). Exemplu: Vanadiu pentavalent apare ca : VO^{3+}, VO^{2+} în soluţii puternic acide şi VO_4^{2-} şi specii condensate în medii alcaline.

Cationii simpli ai metalelor primei serii sînt mult mai stabili decît cei din celelalte două serii tranziţionale. Acestea din urmă avînd o tendinţă foarte accentuată de a forma combinaţii complexe chiar în soluţii apoase a sărurilor lor simple.

I.2.d. Potenţiale de ionizare

In general valoarea lui I creşte cu numărul atomic în fiecare serie.

In afara cîtorva excepţii potenţialele de ionizare ale metalelor tranziţionale 5d(după Hf) au valori mai mari decît elementele 4d. Deoarece elementele 4d şi 5d au raze atomice şi ionice asemănătoare, comportarea aceasta se explică prin efectul sarcinii nucleare mai mari asupra elementelor 5d.

S-a observat că valori maxime ale potenţialelor de ionizare apar la configuraţiile care conduc la formarea speciilor d^5,

d^{10} şi $d^{10}s^2$. Explicaţia este desigur stabilitatea suplimentară a unui nivel pe jumătate sau complet ocupat cu electroni.

Comparativ cu metalele reprezentative, tranziţionalele se caracterizează printr-o variaţie relativ mică între potenţialele lor de ionizare. Aceasta este consecinţa acţiunii mai multor factori: localizarea electronului distinctiv într-un orbital d, apropierea energetică a orbitalelor ns, (n-1)d etc.

I. 2.e. Alte proprietăţi fizice şi chimice generale

Metalele tranziţionale cristalizează în reţele compacte adoptînd de preferinţă una din următoarele tipuri de reţea : cubică compactă; hexagonal compactă şi cubică centrată intern. Numai manganul prezintă modificaţii diferite de cele arătate mai sus.

Metalele tranziţionale au volume atomice mici, puncte de topire şi fierbere ridicate, densităţi mari.

Punctele de topire cresc de-a lungul unei serii cu Z, atingînd o valoare maximă la gr.VIB (afară de Mn,Tc) şi apoi scad regulat.

Elem.	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
p.t. °C	1539	1680	1920	1900	1250	1539	1492	1453	1083	419

In condiţii normale metalele tranziţionale d sînt puţin reactive faţă de nemetale (O, halogeni, S, N, H) şi H_2O. La temperaturi ridicate reacţionează destul de energic.

Intr-o serie dată, primii membri sînt mai reactivi, dînd mai uşor compuşi stabili; ultimii sînt mai puţin reactivi. Cu N, H, C ele formează compuşi interstiţiali.

Combinaţiile metalelor de tranziţie în diverse stări de oxidare au proprietăţi caracteristice deosebindu-se de compuşii analogi ai metalelor reprezentative. Aceste proprietăţi se datoresc prezenţei unui subnivel d parţial ocupat.

Unele proprietăţi ale lor pot fi corelate direct cu numărul de electroni d prezenţi în ionul respectiv. Aşa este paramagnetismul şi culoarea lor.

Metalele tranziţionale şi combinaţiile lor în stare solidă şi în soluţie apoasă sînt colorate.

Se constată că ionii care nu conţin nici un electron d (Sc(III), Ti(IV) sau ionii cu nivel d total ocupat (Cu(I), Zn(II)) dau compuşi incolori ca şi elementele tipice.

Ionii cu subnivel d parţial ocupat dau combinaţii colorate. Absorbţia în domeniul vizibil al spectrului este o consecinţă a efectului cîmpului exterior asupra ionului metalic (asupra nivelelor lui energetice).

Configuraţia electronică şi culoarea ionilor elementelor d

Configuraţie	Exemple	Electroni impari	Culoare
$3d^0$	Ti^{4+}	0	incolor
	Sc^{3+}	0	incolor
$3d^1$	Ti^{3+}	1	purpur
$3d^2$	V^{3+}	2	verde
$3d^3$	Cr^{3+}	3	violet
$3d^4$	Mn^{3+}	4	violet
$3d^5$	Mn^{2+}	5	roz
$3d^7$	Co^{2+}	3	roz
$3d^8$	Ni^{2+}	2	verde
$3d^9$	Cu^{2+}	1	albastru
$3d^{10}$	Zn^{2+}	0	incolor

Le metalele de tranziţie se observă o dependenţă specifică a tipului de legătură de structura electronică exactă a ionului.

Astfel, în stări inferioare de oxidare, şi mai ales la elementele primei serii, metalele tranziţionale formează combinaţii cu caracter predominant ionic, pe cînd în stări superioare ele dau compuşi cu caracter predominant covalent şi numai cu elementele foarte electronegative: (F, O etc.).

- In stări de oxidare inferioare ele au caracter bazic;
- In stări de oxidare superioare ele au caracter acid;
- In stări de oxidare tetravalentă au de obicei caracter amfoter.

In stare de oxidare superioară prezintă asemănări cu compuşi analogi ai elementelor reprezentative din aceeaşi grupă: Ex: Mn_2O_7, $HMnO_4$ analog cu Cl_2O_7 şi $HClO_4$

Ionii metalelor de tranziţie au capacitatea de a funcţiona ca acceptori de electroni faţă de baze Lewis.

Numărul mare de combinaţii complexe pe care metalele tranziţionale îl dau se explică prin: efectul combinat al razelor ionice relativ mici şi sarcinilor nucleare efective mari şi disponibilitatea orbitalelor d pentru legătura chimică.

II. LEGATURA CHIMICA IN COMBINATII COMPLEXE

II.1. Teoria coordinaţiei a lui Werner

Tremenul de combinaţie complexă cuprinde toţi acei compuşi în care numărul de legături formate de unul din atomi este mai mare decît cel care rezultă din consideraţiile obişnuite asupra valenţei.

După cum se ştie cele mai simple combinaţii formate din două elemente XY sînt denumite combinaţii binare. Exemplu: NaCl, KI, CaO, CaS etc.

In aceste combinaţii se întîlnesc fie legături ionice fie covalente.

S-a observat că unele dintre aceste combinaţii simple deşi conţin valenţe satisfăcute mai pot totuşi reacţiona între ele şi forma combinaţii de ordin superior - combinaţii complexe.

O tendinţă deosebit de pronunţată de a forma combinaţii complexe stabile se observă la sărurile metalelor tranziţionale.

Acumularea unui material experimental vast în domeniul combinaţiilor complexe a condus la necesitatea interpretării acestor date. Au fost propuse în acest scop o serie de teorii dintre care teoria coordinaţiei a lui Werner este singura care a reuşit să dea o explicaţie mulţumitoare existenţei şi proprietăţilor acestor combinaţii.

La începutul sec.XX Alfred Werner, profesor de chimie la Universitatea din Zürich a dat prima sistematizare a numărului enorm de combinaţii complexe cunoscute. Pentru lucrările sale în domeniul chimiei complecşilor Alfred Werner a primit premiul Nobel în anul 1913.

Combinaţiile „simple" sau de ordinul I au fost interpretate conform teoriei clasice a valenţei, pe baza capacităţii elementelor de a se combina între ele. In afară de acestea se cunoşteau o serie de combinaţii în număr foarte mare care nu se încadrau în limitele acestei teorii.

Alfred Werner renunţă la explicarea combinaţiilor complexe prin teoria clasică a valenţei şi completează această teorie cu noi premize. El introduce noţiunea de valenţă secundară şi reprezentarea spaţială a acestor combinaţii.

Faptele experimentale care necesitau o explicaţie şi cărora le-a dat răspuns Werner erau: existenţa însăşi a combinaţiilor complexe; diferenţa observată în reactivitatea ionilor de clor în amoniacaţii clorurilor metalice de tipul: $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$, $CoCl_3 \cdot 4NH_3$; izomeria constatată la unele combinaţii complexe.

Cercetarea unei serii întregi la amoniacaţi a condus la concluzia că între compoziţia unei combinaţii complexe şi funcţia radicalilor acizi trebuie să existe o corelaţie. Werner ajunge la ideea existenţei unei unităţi structurale care se transmite de-a lungul unei serii de transformări chimice. De exemplu : $CoCl_3 \cdot 6NH_3 + AgNO_3 \rightarrow AgCl$ şi rămîne $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ care se transmite nealterată şi se comportă ca o grupare de sine stătătoare, pozitiv trivalentă.

Aceeaşi comportare e observată şi în nenumărate alte cazuri. De aceea Werner a renunţat la punctul de vedere contemporan lui după care valenţa unui element chimic şi numărul de legături pe care le poate da sînt unul şi acelaş lucru.

In acelaş timp s-a constatat experimental că unele combinaţii complexe au aceeaşi compoziţie chimică dar există în două modificaţii diferite. Exemplu: combinaţia $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ are două forme una violetă şi alta verde.

Existenţa combinaţiilor complexe şi prezenţa valenţei secundare în aceste combinaţii a fost dovedită şi explicată prin postulatul fundamental al teoriei coordinaţiei.

Werner consideră că prin forţe de valenţă principală se înţeleg acele manifestări ale afinităţii chimice care conduc la formarea combinaţiilor de ordinul I (simple) iar prin valenţe secundare, acelea care conduc la formarea combinaţiilor de ordin superior, adică la unirea reciprocă a unor molecule cu existenţă de sine stătătoare. Aşa de exemplu prin forţe de valenţe secundare se unesc moleculele de NH_3 cu cele ale unor săruri; **moleculele de apă cu molecule de săruri**, etc. In terminologia actuală, valenţa principală este starea de oxidare a metalului central iar valenţa secundară este numărul de coordinaţie al acestuia.

Al doilea postulat al teoriei coordinaţiei este cel cu privire la legăturile de valenţă dirijate.

Pornind de la presupunerea valenței dirijate Werner a introdus în chimia anorganică reprezentările spațiale pentru combinațiile complexe cu numărul de coordinație 6 și 4.

Formularea combinațiilor complexe pînă la Werner se făcea prin scrierea componentelor unul lîngă altul.

Exemplu: $CoCl_3 \cdot 6NH_3$; $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$, etc.

Werner a explicat, pe baza noțiunii de valență secundară, mecanismul prin care moleculele de genul $CoCl_3$ și NH_3 - molecule cu valențe satisfăcute, se combină pentru a da o combinație foarte stabilă $CoCl_3 \cdot 6NH_3$.

El a dat această explicație prin saturarea reciprocă a valențelor secundare ale Co(III) din $CoCl_3$ cu cele ale N din NH_3.

El indică pentru prima oară că o combinație de felul celei descrise mai sus trebuie formulată în alt mod și anume : $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Această nouă formulare reflectă total comportarea combinației.

Formularea dată de Werner a fost verificată prin determinări de conductibilitate.

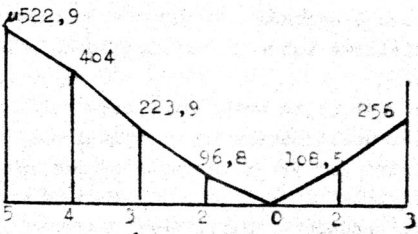
La fel, se poate explica comportarea lor în soluție.

Formularea corectă a combinațiilor complexe a fost dată Werner mai ales pe baza rezultatelor unor măsurători de conductibilitate electrică.

S-a stabilit corelația care există între compoziția unei combinații complexe și tipul disocierii ionice a acesteia.

Werner și Miolati au dat diagrame în care au trecut în ordonată conductibilitatea electrică molară iar în abscisă numărul de ioni în care disociază combinația.

Ca exemplu putem lua seria de amine a Pt(IV)



$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$

$[Pt\,NH_3Cl_5]K$ $[PtCl_6]K_2$

S-a constatat că acele combinaţii care disociază în ioni identici ce număr au aceeaşi conductibilitate electrică.
Unele abateri de la această regularitate au fost interpretate fie prin admiterea unor reacţii de substituţie la care participă solventul fie a unor reacţii secundare de forma :

$$[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl] + H_2O = [Co(NH_3)_3(NO_2)_2H_2O]Cl$$

Werner a indicat definitiv, formularea combinaţiilor complexe, introducînd parantezele mari pentru delimitarea unităţii structurale care funcţionează ca un complex.

Deci orice complex va fi constituit dintr-o sferă de coordinare care conţine anionii sau moleculele legate direct de ionul metalic central şi sfera de ionizare care conţine ionii mai slab legaţi.

Ceea ce caracterizează combinaţiile complexe e faptul că ele îşi menţin identitatea sferei de coordinare chiar în soluţie, Ionii din afara sferei de coordinare se află disociaţi în soluţia apoasă putînd fi înlocuiţi.

Teoria coordinaţiei a explicat satisfăcător şi o serie de particularităţi structurale ale combinaţiilor complexe. Werner a folosit unele modele pentru reprezentarea spaţială a combinaţiilor complexe. El a propus de exemplu structura octaedrică a combinaţiilor complexe hexacoordinate ale Pt(II).

Trebuie să subliniem faptul că Werner a făcut o deosebire formală între cele două tipuri de valenţă, fără să considere că între ele există o diferenţă principală, profundă.

In momentul apariţiei teoriei coordinaţiei nu existau încă date referitoare la structura atomului şi natura afinităţii chimice. De aceea teoria coordinaţiei are de sigur multe lipsuri, Werner nu a putut sesiza semnificaţia fizică reală a noţiunii de valenţă secundară şi nu a putut explica multe din deosebirile existente între proprietăţile chimice ale izomerilor geometrici.
El totuşi face distincţie netă între cele două tipuri de valenţă aducînd chiar unele dovezi în sprijinul existenţei unei legături interne între valenţa principală şi cea secundară. Aşa de exemplu s-a constatat că generatorii de complecşi preferă să formeze valenţe secundare cu aceleaşi elemente cu care dau în mod obişnuit produşi stabili şi caracteristici şi prin valenţa principală.

II.2. Reprezentări bazate pe teoria electronică a valenței

Avînd în vedere stadiul de dezvoltare al științei la începutul secolului nostru teoria coordinației a lui Werner nu a putut sesiza semnificația fizică reală a noțiunii de valență secundară pe care o introdusese. Teoria electronică a valenței a putut face acest lucru în mare parte utilizînd reprezentările ce reduc legătura chimică fie la tipul covalent, fie la interacții electrostatice și de deformare.

Acest lucru constituie doar un mod de rezolvare simplificată a unei probleme extrem de complicată.

Se știe de altfel că atît pentru compușii simpli cît și pentru combinațiile complexe legături pur ionice sau pur covalente sînt numai cazuri limită.

In realitate într-o legătură chimică există elemente de legătură ionică cît și elemente de legătură covalentă cu preponderența uneia sau alteia după caz.

Rezolvarea problemei naturii legăturii chimice într-un compus oarecare se va reduce de fapt în ultimă instanță la determinarea distribuției densității de sarcină în molecula respectivă.

In cadrul teoriei electronice a valenței s-au conturat două modele pentru studiul complecșilor și anume modelul electrostatic și modelul covalent.

II.2.a. Teoria electrostatică precuantică

Kossel și Magnus, în cadrul lucrărilor lor asupra legăturii ionice au presupus existența unei interacțiuni electrostatice între ionul central și liganzi pentru a explica formarea combinațiilor complexe.

Incercînd să dea fenomenului de coordinare o bază energetică Kossel a presupus că plecînd de la ideea condiției minimului energiei potențiale calculată prin metode clasice - prin interacția ionilor cu sarcini contrare - sistemele cele mai stabile nu sînt acelea în care un ion cu n sarcini pozitive coordinează n anioni monovalenți ci ionii complecși.

La baza calculelor sale Kossel a introdus ipoteze simplificatoare. El a considerat ionii simpli ca sfere rigide nedeformabile între care apar doar interacţiuni de tip coulombian.

In configuraţie stabilă ionii se vor atinge sau se vor afla la distanţă minimă.

Variaţia energiei sistemului în urma procesului de coordinare este egală şi cu semn contrar cu lucrul forţelor de atracţie şi repulsie al ionilor cînd aceştia se apropie de la infinit la distanţa de echilibru, d.

Pentru determinarea energiei totale care se eliberează la formarea unui ion complex trebuiesc luate în consideraţie pe de o parte forţele de atracţie între ionul metalic central şi fiecare ion negativ coordinat, iar pe de altă parte forţele de repulsie reciprocă dintre ionii negativi.

Pentru aprecierea acestor forţe trebuie cunoscute sarcina ionilor şi distanţa dintre ei.

Pentru un sistem format din mai mulţi ioni se poata de o expresie generală de forma :

$$E = \sum \frac{e^2}{d}$$

De exemplu pentru formarea unui complex de forma $[MX_2]^-$ expresia energiei va conţine doi termeni negativi ce rezultă din atracţia dintre ionul metalic central şi cei doi ioni negativi coordinaţi şi un termen pozitiv care reprezintă repulsia între cei doi ioni negativi.

Dacă cei doi ioni negativi se află la distanţă maximă posibilă, ionul complex va avea configuraţie liniară iar expresia energiei va fi :

$$E = -\frac{2e^2}{d} + \frac{e^2}{2d} = -1{,}5\,\frac{e^2}{d}$$

Pe baza unor astfel de calcule se poate ajunge la rezultate destul de bune pentru cazurile în care ionul metalic coordinează 3,4,5 sau chiar 6 liganzi negativi.

Calculele efectuate pe baza acestui model au condus la concluzia că procesul de formare a ionilor complecşi, prin coordinarea anionilor X^- la molecula MX este o consecinţă firească a legilor energeticii. In al doilea rînd, datorită predominării

forţelor de repulsie, pentru ionii centrali(I) numerele de coordinaţie mai mari decît 3 sînt puţin probabile.

Dacă sînt şi cazuri în care ioni monovalenţi pot da complecşi cu alte numere de coordinaţie înseamnă că la formarea compuşilor respectivi au luat parte pe lîngă forţe coulombiene şi alte forţe, de altă natură.

Deşi aplicarea acestui model a dat rezultate în general bune; există şi cazuri în care se relevă abateri de la realitate datorate mai ales ipotezelor simplificatoare pe care le utilizează teoria.

De aceea modelul electrostatic iniţial a trebuit completat prin considerarea dimensiunilor ionilor şi a interacţiunilor de polarizare între ionul metalic central şi liganzi.

Condiţia pentru aplicarea calculelor electrostatice simple este ca ionii X^- să fie în contact între ei cît şi cu ionul metalic central.

Satisfacerea acestei condiţii depinde în mod deosebit de raportul razelor ionului metalic şi a ionului coordinat.

Deci pentru a fi posibilă formarea unei combinaţii complexe cu un anumit număr de coordinaţie este necesar ca raportul dintre raza ionului central şi a ionului coordinat să aibă o anumită valoare numită valoare critică. Abaterea de la valoarea critică face imposibilă realizarea complexului.

Pentru explicarea formării combinaţiilor de tip amoniacaţi sau hidraţi în care există interacţii ion - dipol, Magnus a utilizat acelaş tip de calcule electrostatice ca şi cele folosite pentru complecşii cu interacţie ion - ion.

In acest caz Magnus ţine seama de interacţia ionului central cu dipolii moleculelor coordinate dar şi de respingerea reciprocă între dipoli. Dipolii sînt prin simplificare consideraţi rigizi adică nu se modifică în urma interacţiei realizate.

Teoria electrostatică a putut aprecia stabilitatea relativă a combinaţiilor complexe. Teoria lui Kossel şi Magnus cu toate insuficienţele sale are meritul de a fi prevăzut structura şi stabilitatea ionilor complecşi reducînd această previziune la o problemă de energetică clasică.

Trebuie să specificăm însă că pe baza acestei teorii nu s-au putut explica proprietăţile fundamentale fizice şi chimice ale combinaţiilor complexe.

II.2.b. Reprezentări bazate pe teoria polarizării

Modelul electrostatic inițial care considera ionii și moleculele polare ca sisteme rigide care interacționează numai conform legii lui Coulomb, a trebuit completat prin introducerea efectelor generate de interacțiile de polarizare între ionul metalic și liganzi.

Ignorarea modificărilor suferite de un ion dat în cîmpurile electrice create de alți ioni a condus la imposibilitatea de a explica unele fapte experimentale ca: preferința unor cationi pentru anumiți liganzi sau diferența observată în capacitatea ionilor metalici cu înveliș electronic diferit de a forma combinații complexe.

Deoarece calculul energiei de formare a combinațiilor complexe în care se ia în considerație interacția reciprocă de polarizare metal - ligand este foarte complicat, teoria polarizării introduce ipoteze simplificatoare care din păcate micșorează mult valoarea rezultatelor.

Cu toate aceste neajunsuri teoria polarizării a reușit să explice multe fapte observate experimental și a putut face unele prevederi corecte asupra comportării complecșilor de exemplu a explicat din punct de vedere calitativ diferența de comportare a ionilor cu aceeași sarcină și rază dar cu structuri electronice diferite, ca și preferința ionilor metalici pentru anumiți liganzi, etc.

La baza teoriei polarizării stă ideea că atracția dintre un ion metalic central și o moleculă polară depinde de tăria cîmpului creat de ionul respectiv și momentul electric total al moleculei coordinate.

Momentul total al unei molecule este format din momentul ei permanent și momentul indus în molecula dată de cîmpul electrostatic E creat de ionul central și de polarizabilitatea moleculei : Moment total $= P + p = P + \alpha E$.

Să luăm ca exemplu două molecule: apa care are momentul permanent mare (1,84 D) și amoniacul cu $\mu = 1{,}48$ D. Deformabilitatea amoniacului în schimb e mai mare decît cea a apei fapt ce conduce la rezultatul că dipolul indus în molecula de NH_3 este, în condiții identice, mai mare decît cel indus în molecula apei.

Ca atare ionii metalici cu acţiune polarizantă mică - deci cu înveliş electronic de tip gaz rar, vor coordina de preferinţă apa la care momentul permanent este mai mare iar cationii cu acţiune polarizantă mare (cu înveliş electronic incomplet) vor prefera moleculele de NH_3 care în cîmp puternic vor avea un moment electric rezultant mai mare decît cel al apei.

Se observă din cele prezentate importanţa pe care o are configuraţia electronică exterioară a ionului central atît asupra intensităţii cîmpului creat cît şi asupra deformabilităţii lui proprii.

Deformabilitatea cationului are o contribuţie foarte mare la diferenţierea elementelor în grupele principale şi secundare ale sistemului periodic.

Ionii cu înveliş electronic de tip gaz rar, greu deformabili vor prezenta o capacitate scăzută de a forma combinaţii complexe. Ionii metalelor tranziţionale, cu structura electronică exterioară incompletă, uşor deformabili vor fi generatori tipici de complecşi.

II.2.c. Reprezentări bazate pe teoria legăturii covalente

Mecanismul de formare al combinaţiilor complexe a putut fi explicat, deşi destul de formal, prin teoria legăturii covalente.

Lewis a considerat că ipoteza formării legăturii chimice prin perechi de electroni se poate folosi şi în cazul combinaţiilor complexe.

Sidgwick a dat ulterior o interpretare electronică structurii complecşilor considerînd că legătura metal - ligand se realizează prin perechea de electroni a unuia dintre partenerii de reacţie, în speţă a ligandului. Aceasta este legătura covalent - coordinativă care conduce la satisfacerea tendinţei ionului central de a-şi realiza o configuraţie electronică stabilă de tip gaz rar cu ajutorul dubletelor de electroni ale liganzilor.

Sidgwick a postulat că un ion metalic central va coordina atîţia liganzi încît să realizeze un număr de electroni egal cu cel al gazului rar cel mai apropiat. Acest număr este numărul atomic efectiv al ionului considerat.

In cazul combinaţiei $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ numărul atomic efectiv al cobaltului este 36.

Acesta se calculează astfel:

Co	27 electroni
Co(III)	27 - 3 = 24 electroni
$6 \cdot NH_3$	2 x 6 = 12 electroni
	Total = 36 electroni

S-a observat din studiul unui mare număr de astfel de complecşi că există şi excepţii, unele metale nereuşind să-şi realizeze numărul atomic efectiv.

Putem trage concluzia că regula numărului atomic efectiv permite doar tratarea formală a unui număr destul de restrîns de complecşi.

Cu toate că această regulă nu a putut explica deosebirile existente în proprietăţile fizice şi chimice ale combinaţiilor complexe ea are meritul de a fi subliniat existenţa unui anumit grad de covalenţă în interacţia metal - ligand.

II.3. Teorii cuantice ale legăturii metal - ligand

Pentru explicarea legăturii chimice în combinaţiile complexe s-au elaborat o serie de metode mecano-cuantice. Teoria modernă este o teorie electronico-cuantică pentru că proprietăţile fundamentale ale combinaţiilor complexe se bazează pe structura electronică a sistemului iar stările electronilor se descriu corect numai cu ajutorul mecanicii cuantice.

Principalele teorii sau metode folosite în scopul explicării legăturii chimice în complecşi sînt: Metoda legăturii de valenţă - dată de Pauling şi Teoria cîmpului cristalin, Metoda orbitalelor moleculare şi Teoria cîmpului de liganzi pe de altă parte.

Deşi ipotezele care stau la baza metodelor de calcul din aceste teorii sînt contradictorii: teoria cîmpului cristalin consideră combinaţiile ionice, iar teoria orbitalelor moleculare şi teoria legăturii de valenţă combinaţiile covalente rezultatele lor se completează unele pe altele conducînd la o idee comună.

Începutul acestor teorii poate fi trasat în anul 1929 cînd H.Bethe a publicat lucrarea sa clasică intitulată „Scindarea termenilor în cristali".

De fapt această lucrare constă din două părți distincte:

Prima este partea care se referă la consecințele pur calitative ale simetriei vecinătății unui cation într-o rețea cristalină.

In această parte Bethe a arătat că, în general, stadiile energetice ce apar dintr-o configurație electronică particulară a unui ion - stadii ce sînt degenerate cînd ionul este liber de influențe perturbatoare - trebuie să se scindeze în două sau mai multe stadii neechivalente atunci cînd ionul este introdus în rețea.

Rezolvarea acestei prime probleme este posibilă prin folosirea teoriei grupurilor cu ajutorul căreia se determină stadiile energetice ce vor rezulta atunci cînd un ion cu o configurație electronică dată va fi introdus într-o vecinătate chimică de simetrie determinată.

A doua parte a lucrării lui Bethe descrie o metodă cu ajutorul căreia poate fi calculată mărimea scindării stadiului ionului liber presupunînd că efectele înconjurătoare care au provocat scindarea sînt date de forțe pur electrostatice.

In această presupunere se arată că toate interacțiunile între ioni și vecinii sai trebuie să fie tratate ca interacții pur electrostatice între puncte încărcate.

De fapt cele arătate mai sus formează esența teoriei cîmpului cristalin.

Aceste idei au drept consecință faptul că toți electronii care se află în orbitalele ionului metalic de fapt rămîn în urma introducerii în combinațiile complexe, tot în orbitale ce sînt considerate pur metalice ca și în ionul liber.

Van Vleck a arătat primul că dacă prima parte a lucrării lui Bethe, partea de simetrie, va rămîne în întregime justă - partea de calcule trebuie să fie modificată dintr-o aproximare pur electrostatică la una care admite existența unui anumit grad de covalență în interacția dintre ionul metalic și vecinii săi.

Făcînd acest lucru, se ajunge la concluzia că orbitalele care se vor obţine în acest caz nu vor mai rămîne orbitale atomice metalice pure ci vor avea un caracter metalic parţial. Deci nu se vor mai putea scrie aceleaşi expresii simple pentru energii deoarece orbitalele cuprinse în legătura chimică se modifică.

In practică, totuşi, dacă gradul de covalenţă al legăturii metal - ligand este mic, energiile vor putea fi redate prin ecuaţii identice ca formă cu cele ce rees din teoria cîmpului cristalin. Această teorie care admite că există o oarecare interacţie covalentă alături de cea pur electrostatică între ionul M^{n+} şi vecinii săi poartă numele de teria cîmpului de liganzi.

Van Vleck a mai menţionat că în cazul unor combinaţii complexe ca $[Fe(CN)_6]^{3-}$ şi $Ni(CO)_4$ în care există legături puternic covalente este mai bine să se folosească teoria orbitalelor moleculare păstrîndu-se doar proprietăţile de simetrie din modelul cîmpului cristalin şi teoria cîmpului de liganzi.

II.3.a. Metoda legăturii de valenţă

Metoda legăturii de valenţă dezvoltată de Pauling reprezintă prima metodă mecanic-cuantică utilizată în studiul legăturii metal - ligand.

Ideea de bază a acestei teorii o constituie faptul că legătura metal - ligand într-un complex este de fapt o legătură prin 2 electroni, legătură de tip Heitler - London. Numărul de legături realizate de metalul central este considerat egal cu numărul de coordinaţie al acestuia.

Premiza pentru formarea legăturilor coordinative o constituie hibridizarea orbitalilor atomici ai metalului.

Ionul generator de complex utilizează pentru formarea legăturilor orbitalele s, p dar şi cele (n-1)d vacante.

Se ştie că orbitalele d sînt ocupate cu electroni fie ca perechi dative, fie ca electroni neparticipanţi.

Cercetările efectuate asupra unui mare număr de complecşi au arătat că toţi liganzii sînt legaţi în acelaşi mod de metalul central şi ocupă poziţii echivalente - geometric vorbind - în jurul acestuia.

Concluzia care se desprinde de aici este că orbitalele atomice implicate în legătură trebuie să fie identice şi să difere numai prin orientările lor.

Metoda legăturii de valenţă utilizează pentru explicarea acestui fapt noţiunea de hibridizare, iar pentru formarea legăturii metal - ligand foloseşte orbitale hibride identice.

Deci conform acestei teorii, prin hibridizare se formează un număr anumit şi caracteristic (număr de coordinaţie) de orbitale echivalente energetic şi distribuite uniform în jurul atomului generator de complecşi.

Aceste orbitale hibride se vor suprapune cu orbitalele potrivite ale liganzilor - orbitale ocupate cu electroni - şi prin această suprapunere vor forma legăturile chimice.

In funcţie de tipurile de hibridizare şi numerele de coordinaţie realizate se cunosc o serie de forme spaţiale, poliedri de coordinaţie specifice.

$$Cu^{+} + 2\ NH_3 = [Cu(:NH_3)_2]^{+}$$
$$Zn^{2+} + 4\ NH_3 = [Zn(:NH_3)_4]^{2-}$$

Conform metodei legăturii de valenţă complecşii rezultă din formarea legăturii donor - acceptor dată de perechea de electroni solitară a liganzilor. Aceste perechi de electroni sînt folosite de ligand şi metalul central, ocupînd orbitalele hibride libere ale acestuia din urmă.
De exemplu, ionii Cu^{+} şi Zn^{2+} au orbitale ocupate 3d dar au orbitale libere şi disponibile de tip s şi p din nivelul următor (4s, 4p).

In concordanţă cu principiile teoriei două perechi de electroni din molecula de NH_3 vor ocupa orbitalele hibride sp ale ionului metalic formînd $[Cu(NH_3)_2]^{+}$, moleculă cu structură lineară. In complexul $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ patru perechi de electroni ocupă orbitale hibride sp^3 şi complexul va avea o configuraţie tetraedrică (sp^3).

Nu numai orbitalii s şi p pot fi folosiţi la formarea legăturii donor - acceptor în complecşi, ci şi orbitalele d. In astfel de cazuri, conform metodei legăturii de valenţă , apare o hibridizare ce cuprinde şi orbitale d.

Tipuri de hibridizare şi structura complecşilor

Hibridizare	Configuraţie	Ioni
sp	lineară	Ag(I),Hg(II)
sp^3	tetraedrică	Al(III),Zn(II),Co(II),Ti(III), Fe(II),Ni(II)(rar)
dsp^2	plan-pătrat	Pt(II),Pd(II),Cu(II),Ni(II), Au(III)
sp^3d^2	octaedric	Cr(III),Co(III),Ni(II),Pd(IV), Pt(IV)

Oricare ar fi tipul de hibridizare realizat se va impune o regulă general valabilă: aceea că orbitale atomice care participă la formarea anumitor hibrizi trebuie să aparţină anumitor grupe de simetrie.

La ionii centrali ai metalelor tranziţionale care aşa cum am văzut au disponibile orbitalele s,p şi unele orbitale d - singura combinaţie admisibilă este cea care cuprinde orbitalele: s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$.

In cazul combinaţiilor octaedrice, utilizînd aceste orbitale se obţin 6 funcţii de undă care descriu aceste stări - combinaţii lineare din componente. Acestea se orientează două cîte două de-a lungul celor 3 axe x, y, z.

Metoda legăturii de valenţă menţionează apoi că fiecare orbitală hibridă va putea primi cîte doi electroni de la liganzi.

In felul acesta apar 6 legături de tip σ, donor - acceptor. Deci în cazurile acestea donorul este ligandul, acceptorul este ionul metalic.

Combinaţiile complexe sînt compuşi caracterizaţi prin stabilitate.

Pauling admite că metalele de tranziţie pot forma cu anumiţi liganzi şi legături π. Insă în acest caz ligandul trebuie să posede orbitale libere de simetrie potrivită şi să poată juca de data aceasta rol de acceptor. El va accepta electroni de la ionul metalic.

Orbitalele d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} ale metalului central, datorită

orientării lor, nu pot să participe la formarea legăturilor σ ; în schimb ele sînt orientate convenabil pentru a se suprapune cu orbitalele vacante p sau d ale liganzilor şi să dea astfel legături π :

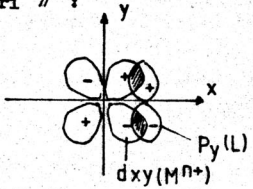


Fig.II,2. Formarea legăturii π .

In acest fel legătura metal - ligand se întăreşte.

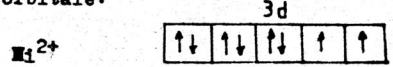
Trebuie să remarcăm de asemeni că metoda legăturii de valenţă ia în consideraţie faptul că,în prezenţa unor liganzi puternici donori de electroni cum sînt CO, CN^- legătura chimică realizată este tipic covalentă. Teoria admite în aceste situaţii - rearanjarea electronilor în subnivelul d - rearanjare care se realizează prin forţarea cuplării spinilor - reducîndu-se astfel spinul total al sistemului.

In cazul unor liganzi donori slabi de electroni sau liganzi puternic electronegativi, legătura metal - ligand este realizată prin interacţii electrostatice iar compuşii rezultaţi sînt ionici.

Aici, repartizarea electronilor d ai metalului central rămîne cea din ionul liber, multiplicitatea de spin rămînînd deci neschimbată.

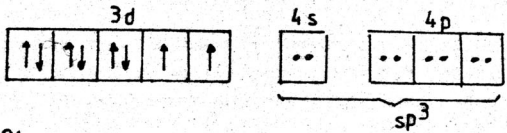
Tipul de hibridizare şi structura complexului sînt în principal determinate de configuraţia ionului central, dar ele depind de asemeni şi de natura liganzilor. Vom considera acest lucru luînd ca exemplu Ni(II).Acest ion are configuraţia d^8.

Conform regulei Hund cei 8 electroni d se distribuie astfel în orbitale:



Cînd se formează complecşi cu ioni Cl^-, care interacţionează aproximativ slab cu ionii Ni(II) deoarece ionul Cl^- are o rază mare, perechile de electroni ocupă orbitalele ce aparţin nivelului exterior. Aceasta se reprezintă astfel :

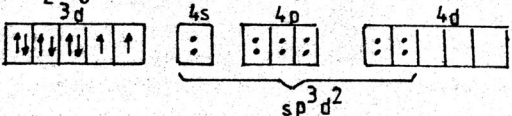
$[NiCl_4]^{2-}$



Ionul de Ni^{2+} reacţionează mai puternic cu moleculele de H_2O decît cu ionii Cl^-.

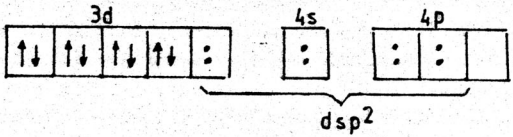
Conform cu acest caz, el adiţionează 6 molecule de H_2O formînd ionul $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ cu configuraţia:

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$



Ionul Ni(II) reacţionează mult mai puternic cu ionii CN^-. In acest caz 2 electroni d ai ionului Ni(II) sînt cuplaţi şi orbitala d liberă formată va participa la hibridizarea dsp^2 iar hibrizii vor fi ocupaţi cu perechi de electroni neparticipanţi proveniţi de la ionul CN^- .

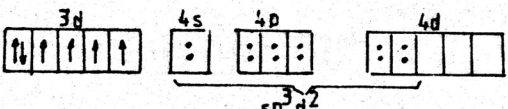
$[Ni(CN)_4]^{2-}$



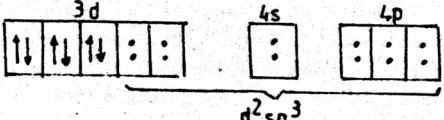
Din exemplul dat vedem că numărul de electroni necuplaţi în complecşii formaţi de ionul unui anume metal central nu este totdeauna acelaş.

Din exemplele de mai jos apare evident că hibridizarea ce cuprinde orbitale d poate fi de două tipuri - una în care sînt antrenate orbitalele d exterioare şi alta în care participă orbitalele d interioare ale metalului.

$[FeF_6]^{4-}$



$[Fe(CN)_6]^{4-}$



Un mare avantaj al metodei legăturii de valenţă este acela că ea poate fi folosită pentru a discuta reactivitatea compuşilor complecşi. In mare măsură aceasta depinde de viteza cu care liganzii unui complex pot fi înlocuiţi în soluţie de alţi ioni sau molecule.

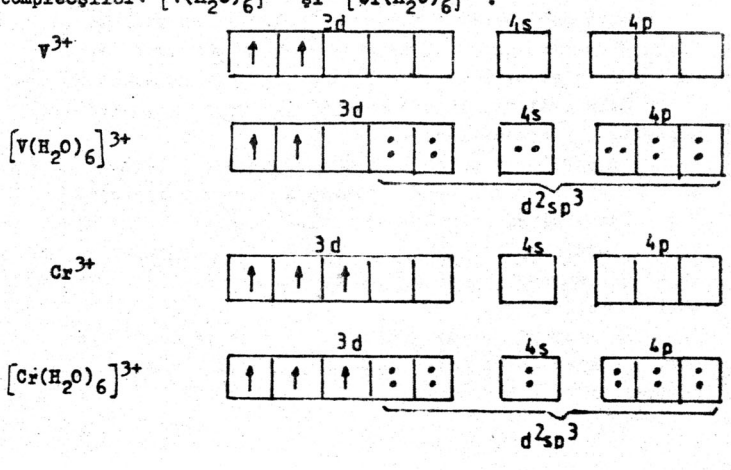
Conform metodei legăturii de valenţă condiţiile favorabile pentru înlocuirea liganzilor sînt: hibridizarea octaedrică exterioară şi prezenţa unor orbitale interioare neocupate în ionul complex.

Dacă în complex are loc o hibridizare octaedrică exterioară, legătura între liganzi şi ionul complexant este mai slabă decît la hibridizarea octaedrică interioară. De altfel, în aceste condiţii unul din liganzi poate fi separat din complex relativ uşor, fiind înlocuit de un altul în soluţie.

De exemplu complexul $[FeF_6]^{4-}$ în care are loc o hibridizare sp^3d^2 - este mai reactiv decît $[Fe(CN)_6]^{4-}$ în care apare hibridizarea d^2sp^3.

Cum arătam mai sus metoda legăturii de valenţă consideră că prezenţa în structura complexului a unei orbitale d interioare libere poate constitui o motivaţie pentru reactivitatea crescută a acestuia.

De exemplu să urmărim două situaţii în paralel formarea complecşilor: $[V(H_2O)_6]^{3+}$ şi $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.



In aceste două exemple tipul de hibridizare este acelaş: octaedrică interioară. Si totuşi prin comportarea sa complexul Cr(III) este stabil pe cînd cel al vanadiului (III) este reactiv. De această dată motivaţia pentru reactivitatea mai mare a complexului $[V(H_2O)_6]^{3+}$ este prezenţa unei orbitale d libere în structura metalului. Existenţa acestei orbitale libere face posibilă intrarea în sfera de coordinare a unei molecule de ligand străin prin mecanism SN_2. Ulterior unul din vechii liganzi este îndepărtat iar ligandul nou rămîne în sfera de coordinare a metalului.

Acest proces nu poate avea loc în cazul complexului de Cr(III)deoarece aici cele 3 orbitale d ale metalului neimplicate în hibridizare sînt ocupate cu electronii metalului în totalitate.

In cazul unor ioni ca cei de Ni(II) care în funcţie de condiţiile de lucru şi natura ligandului pot apare în stări diferite de hibridizare, metoda legăturii de valenţă a fost completată prin măsurători experimentale ale proprietăţilor magnetice. De altfel, aceste măsurători s-au făcut şi în cazul altor complecşi.

Din observaţiile experimentale a reeşit faptul că în cazul complecşilor cu liganzi ce realizează un cîmp slab, apar proprietăţi paramagnetice iar interacţia metal - ligand are un grad destul de înalt de ionicitate.

Spre deosebire de acestea, complecşii cu liganzi ce realizează un cîmp intens, sînt diamagnetici sau slab paramagnetici iar interacţia metal - ligand este preponderent covalentă.

Cele arătate mai sus constituie aşa numitul „criteriu magnetic al legăturii chimice.

In concluzie putem menţiona că metoda legăturii de valenţă a reuşit să dea o vedere generală asupra complecşilor.

Ideea hibridizării orbitalelor atomice ale metalului central a putut explica diversele moduri de coordinare realizate în aceşti compuşi ca şi o apreciere calitativă asupra stabilităţii complecşilor.

De asemeni metoda legăturii de valenţă poate face previziuni şi chiar poate interpreta proprietăţile magnetice ale compuşilor de coordinare.

Metoda legăturii de valenţă are însă şi multe neajunsuri. Intre acestea trebuie scos în evidenţă faptul că teoria nu a putut explica existenţa unor stări excitate ale combinaţiilor complexe şi deci nu poate interpreta proprietăţile optice ale acestor substanţe.

II.3.b. Stabilirea nivelelor energetice pentru un ion metalic liber

In studierea ionilor complecşi este necesar să se cunoască nivelele energetice ale ionului M^{n+} liber cît şi cel perturbat de vecinătatea chimică a liganzilor.

Un atom sau un ion, cu o anumită configuraţie electronică poate prezenta mai multe stări:

La determinarea acestor stări vor trebui luate în consideraţie diversele forţe care acţionează într-un ion polielectronic, în funcţie de mărimea lor şi anume: forţele cîmpului central; forţele de repulsie interelectronică; forţele de cuplare spin orbită etc.

Din ecuaţia de undă pentru electronii ionului M^{n+} :

$$H\Psi = E\Psi$$

expresia hamiltonianului total este:

$$H = \frac{-n^2}{8\pi^2 m}\sum_i \Delta i - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \zeta(r_i)(l_i \cdot s_i) + V$$

în care

$$V = \sum_{n=1}^{6} \frac{e \cdot I}{r_n}$$

Pentru cazul ionulu liber, neperturbat de liganzi H va conţine numai primii 4 temeni.

Forţele cîmpului central care sînt de natură electrostatică, şi determină atracţia electronilor de către nucleul pozitiv. Ele sînt mai puternice pentru a putea asigura stabilitatea atomului.

In cazul acestei interacţii se obţin nivele energetice care se notează de obicei ca: 1s, 2s, 2p, 3s.... în funcţie de

valoarea numărului cuantic principal n şi cel secundar l. Electronii respectivi se indică prin litere s, p, d, f, după valoarea lui l = 0,1,2,3...

Pe baza acestor consideraţii se pot scrie configuraţiile electronice ale atomilor.

Atomul de hidrogen şi ionii hidrogenoizi sînt sisteme care se pot încadra în această categorie; pentru acestea nivelele de energie sînt determinate de forţele cîmpului central.

Pentru cazul atomilor cu mai mulţi electroni va apare însă totdeauna şi interacţiuni de altă natură şi anume: forţe de repulsie interelectronică - de natură electrostatică şi forţele de cuplare spin - orbită - de natură magnetică.

In cazul acestor atomi multielectronici va trebui să luăm în consideraţie pe lîngă forţele cîmpului central şi forţele de repulsie interelectronice şi cele de cuplare spin - orbită.

In cazul atomilor multielectronici partea unghiulară a funcţiei de undă pentru un electron într-un nivel parţial ocupat este aceeaşi, pe cînd partea radială va fi diferită. Fiecare din aceşti electroni din stratul parţial ocupat va fi caracterizat de un set propriu de numere cuantice de felul: n, l, m şi s.

Luînd ca exemplu elementele din prima serie de tranziţie care au configuraţie electronică: $[_h].d^n$, dacă nu ar acţiona repulsia interelectronică repartiţia celor n electroni pe orbitalele d ar fi simplă deoarece ei sînt degenerate. Dar, datorită repulsiei amintite, apare posibilitatea ca unele aranjamente electronice să fie preferate altora.

Luarea în considerare a celor 2 forţe suplimentare conduce la elaborarea a 2 scheme pentru determinarea nivelelor atomice finale.

Natura acestor interacţii nu este uşor de descris însă comportarea atomilor reali se apropie de unele situaţii limită care poartă denumirea de scheme de cuplare.

In cazul cînd forţele de repulsie interelectronică sînt mai mari decît cele de cuplare spin - orbită ($Z < 30$) nivelele finale se obţin după schema L - S sau Russell - Saunders.

In cazul invers, cînd rolul major îl are cuplarea spin orbită ($Z > 30$) se aplică schema J - J.

Cuplarea Russell - Saunders ($Z < 30$)

Aici, la atomii cu $Z < 30$, se exercită interacţii foarte puternice dintre electronii nivelului parţial ocupat.

In cadrul acestor scheme se începe prin determinarea nivelelor de energie ale sistemelor polielectronice stabilînd configuraţia atomului respectiv.

Aici se studiază acţiunea repulsiilor interelectronice din nivelul dat şi, pe de altă parte, se ia în consideraţie şi acţiunea principiului lui Pauli. Din aceste motive nivelele de energie ale unui înveliş electronic parţial ocupat, degenerate, se vor scinda în grupe de nivele de energie care poartă denumirea de „termeni" şi care la rîndul lor sînt degeneraţi.

Schema Russell - Saunders presupune că momentele cinetice orbitale ale electronilor individuali sînt cuplate unul cu altul electrostatic şi spinii e^- individuali la fel sînt cuplaţi tot electrostatic unul cu altul. Se obţine astfel momentul cinetic şi cel de spin rezultant.

In acest mod se obţin valorile L şi S pentru configuraţia respectivă.

Deci: $L = l_1 + l_2 + l_3 + \dots \quad l_i = \sum_i l_i$

$$S = s_1 + s_2 + s_3 + \dots \quad S_i = \sum_i s_i$$

Degenerarea orbitală $(2L + 1)$ indică direcţiile de orientare ale lui L într-un cîmp magnetic.

La fel degenerarea sau multiplicitatea de spin $r = 2S+1$. Degenerarea totală a unui termen va fi dată de $(2L+1)(2S+1)$ care reprezintă produsul degenerării orbitale şi de spin.

In acest caz un „termen" poate fi reprezentat prin cele 2 numere cuantice L şi S şi prin multiplicitatea de spin : ^{r}L ; ^{2S+1}L.

Să presupunem de exemplu, că avem un atom care are în afara nivelelor complete un electron 3d şi unul 4d. Fiecare dim ei are valoarea $l = 2$ şi o valoare $s = 1/2$. Cei doi vectori l_1

şi l_2 se pot combina pentru a da suma lor.

Compunerea se face aplicînd formula cunoscută :

$$L = \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + 2l_1 l_2 \cos\alpha}$$

Putem avea următoarele cazuri :

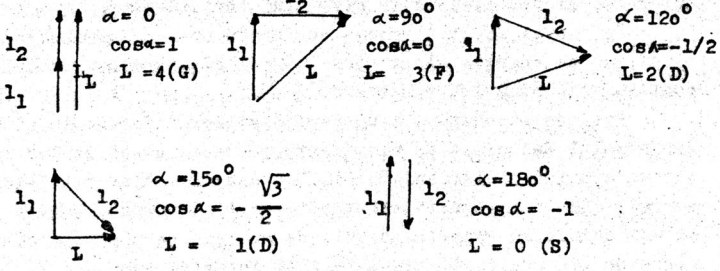


Fig.II.3. Reprezentarea simplificată a combinării vectoriale a momentelor unghiulare orbitale ale electronilor, pentru configuraţia d^2.

Deci sînt posibile pentru L următoarele 5 valori :

L =	0	1	2	3	4
Simbolul termenului :	S	P	D	F	G

Combinînd spinii obţinem :

$$S_1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \qquad \text{şi} \qquad S_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

de aici se observă că vor apare 2 serii de termeni.

Neţinînd seama de principiul lui Pauli deoarece cei doi electroni au numere cuantice n diferite, obţinem multiplicităţile de spin :

$$r_1 = 2S + 1 = 2 + 1 = 3$$

$$r_2 = 2S + 1 = 0 + 1 = 1$$

In această situaţie apar următorii 10 termeni :

$$^1S \quad ^1P \quad ^1D \quad ^1F \quad ^1G$$

$$^3S \quad ^3P \quad ^3D \quad ^3F \quad ^3G$$

Pentru că electronii diferă în ceea ce priveşte numerele lor cuantice principale n, orice valoare a lui L poate fi combinată cu orice valoare a lui S fără a viola principiul lui Pauli.

De aceea conchidem că vor apare 10 „termeni" atunci cînd într-un atom există 2 electroni d prezenţi însă în nivele energetice diferite.

Să luăm acum un alt exemplu, cel al unui atom cu 2 electroni în 3d.

Aceştia vor avea caracteristicile: $n = 3$, $l = 2$, $s = \frac{1}{2}$.

Posibilităţile de combinare sînt aceleaşi cu cele arătate în exemplul anterior.

Se obţin cele 2 serii de termeni :

$$^1S \quad ^1P \quad ^1D \quad ^1F \quad ^1G$$

$$^3S \quad ^3P \quad ^3D \quad ^3F \quad ^3G$$

Dar în acest caz intervine principiul lui Pauli care nu mai admite toate aceste posibilităţi de combinare deoarece ambii electroni aparţin aceluiaş strat.

Stările admise de principiul lui Pauli se aleg ţinînd cont de caracterul antisimetric al funcţiei totale. Dacă funcţia orbitală este simetrică, cea de spin trebuie să fie antisimetrică şi invers.

Astfel, la termenii cu $S = 0$, **singleţi**, cu spini antiparaleli, funcţia de spin este antisimetrică.

La cel cu $S = 1$, tripleţi, cu spinii paraleli, funcţia de spin este simetrică.

Pe de altă parte, funcţiile orbitale corespunzătoare stărilor cu numărul cuantic $L = 0,2,4$ (S,D,G) sînt funcţii simetrice, iar cele corespunzătoare cu L impar (1,3,5) (P,F) sînt funcţii antisimetrice.

De aceea, stările S,D,G pot fi numai singleţi iar cele P şi F numai tripleţi.

Ținînd cont de cele arătate mai sus în cazul d^2 termenii rezultați în urma aplicării cuplării L - S sînt următorii :

$$^1S \quad ^3P \quad ^1D \quad ^3F \quad ^1G$$

Termeni fundamentali sînt cei care corespund celei mai coborîte energii. Aceasta se poate aprecia pe baza regulilor lui Hund :

Termenul fundamental, corespunde celui mai mare număr de electroni impari adică cu cea mai mare multiplicitate de spin $r = 2S + 1$.

Dintre termenii cu cea mai mare multiplicitate de spin, cel mai jos este cel cu valoarea cea mai mare pentru L.

Cu ajutorul acestor reguli se pot stabili termenii fundamentali pentru orice configurație d^n.

In cazul ales de noi ei sînt ^3F, ^3P.

Alte cazuri :

d^1 ^2D

d^3 ^2D $^2(P,D,F,G,H)$ $^4(P,F)$ etc.

In cadrul seriilor elementelor de tranziție această schemă de cuplare L - S se aplică cu rezultate bune pentru prima și a doua serie de tranziție.

In general oportunitatea cuplării L - S scade treptat cînd numărul atomic crește.

Cuplarea spin - orbită ($Z > 30$)

In situațiile în care momentul unghiular de spin S și cel orbital L nu au valoarea 0, va trebui să se țină seama de interacțiunile între dipolii magnetici asociați spinului electronic și cei determinați de mișcarea electronilor pe orbitele lor.

In aceste cazuri, orientările relative ale celor două momente vor conduce la energii diferite. Această interacțiune se numește cuplare spin - orbită și are ca efect ridicarea degenerării termenilor. Cu alte cuvinte ea va determina scindarea termenilor în stări caracterizate fiecare prin număr cuantic $J (S + L)$.

Pentru un electron $j = l \pm s$ sînt deci 2 cazuri :

$$j = l + \frac{1}{2} \qquad \text{și} \qquad j = l - \frac{1}{2}$$

La o configuraţie polielectronică J, momentul unghiular total, poate lua toate valorile de la L + S, L + (S - 1); L + (S - 2)... L - S deci (2S + 1) valori diferite dacă S < L şi 2L + 1 valori diferite dacă L < S; vor exista deci (2J + 1) valori pentru M_J şi deci fiecare stare este de (2J + 1) ori degenerată.

Luînd în considerare cele arătate mai sus s-a ajuns la concluzia că pentru situaţia d^{1-5} stadiul cu energia cea mai joasă este caracterizat de $J_{min} = L - S$, iar pentru situaţia d^{5-10} de $J_{max} = L + S$.

Acele stări care provin din acelaş termen (deci au acelaşi L şi S) dar diferă prin J formează un multiplet.

Fiecare valoare J asociată unei valori L va da un component al multipletului $^{2S+1}L_J$.

Să reluăm cazul d^2.

Termen	L	S	Multipleţi	
^3F	3	1	L + S = 3 + 1 = 4	$^3F_4$
			L + (S-1) = 3+(1-1)=3	$^3F_3$
			L - S = 3 - 1 = 2	$^3F_2$
^3P	1	1	L + S = 1 + 1 = 2	$^3P_2$
			L + (S-1) = 1 + 0 = 1	$^3P_1$
			L - S = 0	$^3P_0$
^1G	4	0	4 + 0 = 4	$^1G_4$
^1D	2	0	2 + 0 = 2	$^1D_2$
^1S	0	0		$^1S_0$

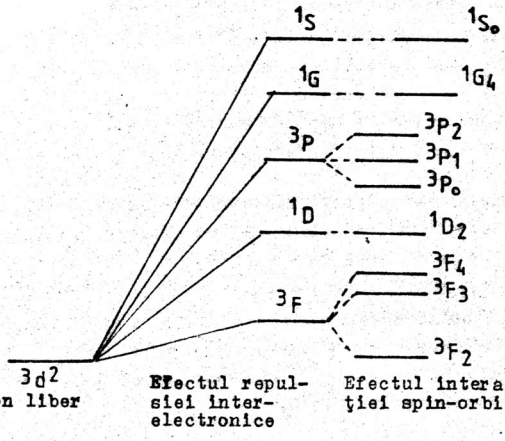


Fig.II.4. Diagrama nivelelor de energie pentru configuraţia $3d^2$

Stările cu aceeaşi valoare L şi S dar cu J diferit au energii puţin diferite între ele. Scindările datorate cuplării spin-orbită sînt deci mici comparativ cu cele pentru care valorile L şi S sînt diferite.

Din acest motiv la discutarea comportării chimice a elementelor rezultatele acestei cuplări spin - orbită pot fi neglijate.

La elementele foarte grele aceste diferenţe energetice devin importante şi de aceea pentru ele metoda cuplării L - S nu mai este bună.

In aceste cazuri la simbolul termenului se adaugă şi valoarea lui J: $^{2S+1}L_J$.

Pentru elementele grele termenii ce provin dintr-o configuraţie electronică dată se determină prin aşa numita schemă de cuplare J - J.

Aici perturbarea care predomină va fi cuplarea spin - orbită.

In acest caz are loc cuplarea momentelor orbitale şi de spin pentru fiecare electron individual cu formarea lui J, care caracterizează stările apoi are loc cuplarea J_i , J_k

$$\vec{j_i} = \vec{l_i} + \vec{s_i} \qquad \vec{j_k} = \vec{l_k} + \vec{S_k} \quad ; \qquad \vec{J} = \vec{J_i} \cdot \vec{J_k}$$

II.3.d. Scindarea termenilor într-o înconjurare chimică

Nivelele energetice ale unui ion metalic tranziţional liber stabilite prin metodele indicate anterior (cuplare L - S, cuplare J - J) nu pot fi aplicate ca atare în combinaţiile lor. Motivul principal îl constituie efectul perturbator exercitat de vecinătatea chimică.

Revenind la forţele care joacă un rol important în atom, trebuie să remarcăm faptul că din cei cinci termeni ai hamiltonianului :

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i)(l_i.S_i) + V$$

în aceste condiţii, ale influenţei liganzilor va juca un rol important ultimul termen :

$$V = \sum_{n=1}^{6} \frac{e \cdot E}{r_n}$$

In funcţie de ponderea pe care o are acest termen comparativ cu cel de repulsie interelectronică şi cuplare spin - orbită se pot ivi următoarele situaţii :

Cînd repulsia interelectronică este mai mare decît cuplarea spin orbită şi aceasta mai mare decît potenţialul creat de liganzi (V) este cazul cîmp slab de liganzi.

Cînd potenţialul V al liganzilor este mai mare decît cei-lalţi doi factori amintiţi este cazul cîmp intens.

Din aceste motive o problemă importantă pentru studiul combinaţiilor complexe o reprezintă aprecierea efectului pe care îl au liganzii asupra termenilor ionului metalic liber.

Pentru rezolvarea acestei probleme se utilizează teoria grupurilor conform căreia se menţionează următoarele: Un electron în învelişul incomplet al unui ion metalic situat în centrul unui octaedru de liganzi se poate afla în două stări. In una din ele electronul va putea avea funcţiile de undă $d_{x^2-y^2}$ şi d_{z^2} sau o combinare lineară a acestora; acesta este un electron e_g. In cealaltă stare posibilă electronul poate avea una din funcţiile d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} sau o combinare lineară a acestora. Este atunci un electron t_{2g}.

Teoria grupurilor precizează că cele 2 orbitale e_g şi cele 3 orbitale t_{2g} sînt degenerate.

In cazul ionilor perturbaţi cubic nivelele t_{2g} şi e_g joacă acelaş rol cu orbitalele s, p, d în atomii izolaţi.

Notaţiile cu litere mici sînt folosite pentru a reprezenta starea unui electron în cîmpuri de diverse simetrii iar literele mari pentru a reprezenta stările sistemului în totalitate.

Regulile date de teoria grupurilor arată că :

O orbitală s nu se scindează ci se transformă în a_{1g} în cîmp octaedric şi a_1 în cîmp tetraedric.

Grupa de orbitali p echivalente ca orientare către cei 6 liganzi din combinaţia octaedrică nu este scindată. Ea devine t_{1u}.

Orbitalele caracterizate de $l > 1$ se vor scinda în două sau mai multe componente, Astfel un electron d are o funcţie de undă ce aparţine unui grup de 5 ori degenerat d. Ea se va scinda în două grupe de orbitale t_{2g} şi e_g în cîmp octaedric.

Nivelele f monoelectronice în cîmp octaedric se scindează în 3 grupe de orbitale a_2, t_1, t_2.

Repulsiile inter-electronice ce determină scindarea din configuraţia d^n ale M^{n+} în termeni operează în acelaş mod. Nomenclatura termenilor se face pe baza proprietăţilor de simetrie şi este diferită faţă de cea folosită pentru indicarea termenilor ionului liber. Termenii care rezultă dintr-o configuraţie octaedrică aparţin tipului A, E, T.

Pentru a înţelege scindarea termenilor M^{n+} în cîmpuri de diverse simetrii se menţionează că rezultatele obţinute pentru electronii individuali din diverse orbitale se aplică şi termenilor ce rezultă din diferite configuraţii.

Deci putem spune că scindarea termenilor urmează în mod calitativ acelaş model ca şi orbitalele monoelectronice caracterizate prin acelaş simbol: s - S, p - P, d - D, f - F.

Aceasta se poate justifica prin faptul că funcţia de undă care descrie un termen are proprietăţi de simetrie foarte asemănătoare cu cele ale orbitalelor monoelectronice caracterizate de acelaş l.

Aceste funcţii de undă vor interacţiona în acelaş mod cu o vecinătate de simetrie dată şi se vor produce în ambele cazuri aceleaşi scindări.

Aşa cum am văzut, energiile realtive ale componentelor unei scindări, depind direct de tăria interacţiai M-L.

Dacă interacţia M-L este slabă atunci se vor lua în consideraţie termenii ionului metalic central rezultaţi în urma aplicării schemei de cuplare Russel-Saunders şi se urmăreşte apoi modul în care acţionează cîmpul de liganzi asupra lor.

Această constituie aproximarea cîmp slab.

In alte situaţii însă interacţia M-L este foarte puternică. In astfel de cazuri se neglijează energia repulsiei interelectronice. Cu alte cuvinte aici cuplarea L-S este distrusă.

Este cazul aproximării cîmp intens la care se va urmări mai întîi efectul liganzilor asupra orbitalelor d ale ionului metalic central şi abia după acea - dacă este necesar - se aplică cuplarea L-S nivelelor finale obţinute .

II.3.c. Teoria cîmpului cristalin

Această teorie expusă prima oară de Bethe în 1929 are ca trăsături esenţiale următoarele : legătura chimică metal - ligand este considerată pur electrostatică, generatorul de complex este pozitiv iar liganzii anioni sau dipoli cu polul negativ îndreptat către cation; liganzii sînt consideraţi punctiformi, ei exercitînd o acţiune de respingere asupra electronilor metalului.

Respingerea electrostatică din acest sistem depinde de o serie de factori ca de exemplu: simetria de coordinare, natura liganzilor, numărul de electroni din cation etc.

Numărul electronilor cationului depinde la rîndul său de numărul de ordine al elementului şi de gradul său de oxidare.

Intr-un cation tranziţional electronii d sau f din aceste straturi în curs de completare sînt cei ce suferă respingerile electrostatice ale liganzilor.

Deci, electronii din orbitalele d, degenerate în ionul liber, suferă modificări atunci cînd sînt introduşi în cîmpul electrostatic creat de liganzi.

Ca urmare degenerarea orbitalelor dispare şi aceştia se scindează în grupe de orbitale.

Electronii d ai cationului corespunzător se vor aranja de preferinţă în acele orbitale care se află cît mai departe de liganzii punctiformi.

Natura şi mărimea acestei scindări depinde şi ea de o serie de factori: simetria de coordinare, de natura cationului, de numărul de electroni d pe care îi posedă cationul dar şi de natura liganzilor.

Teoria cîmpului cristalin urmăreşte să stabilească originea şi consecinţele scindării orbitalelor unui ion central de către vecinătatea lui chimică.

Simetria octaedrică

Pentru a urmări efectul pe care îl are influenţa cîmpului cristalin asupra orbitalelor d ale unui ion tranziţional aflat în complex octaedric vom lua ca exemplu ionul Ti^{3+} sau Cr^{5+}. De exemplu pentru cazul $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ - complexul are simetrie octaedrică. Acesta este cazul d^1 în cîmp octaedric. In cazul d^1 lipsesc repulsiile interelectronice şi termenii ce rezultă în urma scindării se corelează cu orbitalele d.

Teoria cîmpului cristalin consideră că cele 5 orbitale d degenerate în ionul liber vor fi scindate sub influenţa liganzilor.

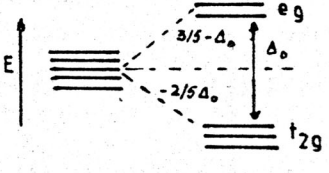
Din setul de orbitale d observăm că acele orbitale care au lobii pe axele de coordonate vor suferi direct influenţa liganzilor căci aceştia vin tocmai pe direcţiile axelor de coordonate. Aceste orbitale, $d_{x^2-y^2}$ şi d_{z^2}, vor suferi o respingere electrostatică puternică din partea liganzilor şi vor fi destabilizate. Restul de orbitale d care au lobii între axe sufăr o influenţă indirectă mai slabă şi energia lor va fi scăzută. Ele se vor stabiliza.

Prin urmare, cele 5 orbitale d vor fi scindate în cîmp octaedric în 2 seturi: unul triplu degenerat t_{2g} sau d ε şi altul dublu degenerat e_g sau d γ.

Pentru cazul d^1 termenul fundamental este: ^2D (L=2,S=1/2)

Deci $^2D \longrightarrow {}^2T_{2g} + {}^2E_g$

Parametrul Δ nu se calculează ci se determină din date experimentale, de exemplu din poziţia maximului de absorbţie în domeniul lungimilor de undă mari.



Diferenţa între cele 2 seturi de orbitale Δ se numeşte parametru de scindare.

Simetrie tetraedrică

In mod analog cu situaţia din cîmp octaedric se poate observa influenţa cîmpului electrostatic a 4 sarcini asupra unui ion. Dacă cele 4 sarcini vin din vîrfurile unui tetraedru ele vor provoca de asemeni o scindare a orbitalelor d, degenerate iniţial în ionul liber. In acest caz orbitalele d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} sînt mai puţin stabile decît cele d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$ pentru că liganzii influenţează pe direcţiile dintre axele de coordonate.

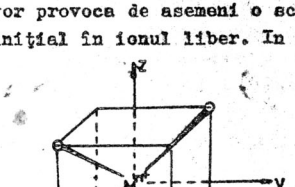


Fig.II.6. Aranjarea tetraedrică a celor 4 liganzi în jurul unui ion central

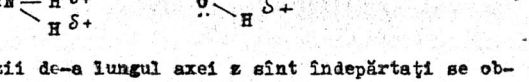
Dacă cationul, anionii şi distanţele cation - anion se păstrează aceiaşi ca în cazul cîmpului octaedric se poate arăta că:

$$\Delta_t = \frac{4}{9}\,\Delta_o$$

Deci, dacă toate condiţiile sînt egale, scindarea cîmpului cristalin în complecşii tetraedrici vor fi aproape jumătate ca mărime faţă de cea din complecşii octaedrici.

Rezultatele acestea au apărut presupunînd că liganzii sînt ionici de exemplu: F^-, Cl^-, CN^-. Aceştia pot fi reprezentaţi prin puncte de sarcină negativă.

Liganzii neutri sînt consideraţi aici dipoli ei apropiindu-se de ionul metalic prin polii lor negativi:



Dacă liganzii de-a lungul axei z sînt îndepărtaţi se obţine o structură tetragonală.

Liganzii din planul xy sînt mai apropiaţi de metal decît cei de pe direcţia z. Deci orbitalii $d_{x^2-y^2}$ şi d_{xy} vor suferi o repulsie mai mare şi energia lor va creşte.

Orbitalii pe direcţia z, (d_{xz}, d_{yz}) vor suferi o repulsie mai mică şi drept consecinţă orbitalii d_{z^2} se vor stabiliza mult iar cei d_{xz} şi d_{yz} apreciabil.

Indepărtarea totală a liganzilor pe direcţia z conduce la

o structură plan-pătrată. In consecinţă are loc o destabilizare apreciabilă pentru $d_{x^2-y^2}$ şi d_{xy} şi o stabilizare mare pentru d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}.

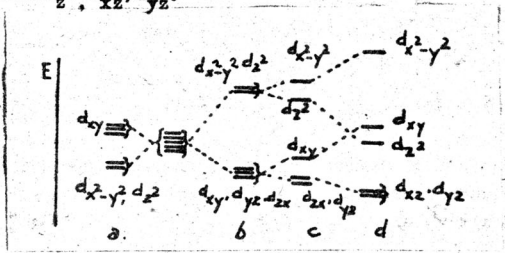


Fig.II.7. Scindarea orbitalilor în cîmpuri de simetrie diferită

Scindarea termenilor la ionii cu configuraţie d^n
(cîmp slab)

Se cunosc o serie de relaţii pe baza cărora se pot construi diagrame pentru orice configuraţie d^n. In acest sens s-a stabilit faptul că pentru configuraţiile d^n şi d^{10-n} cu un număr oarecare de electroni în orbitalii d egal cu numărul de goluri dintr-un înveliş d^{10}, diagramele sînt aceleaşi. Astfel situaţia d^1 se poate discuta paralel cu d^9, d^2 cu d^8 etc. Schemele de scindare, care urmăresc efectul cîmpului creat de liganzi asupra termenilor obţinuţi din cuplarea L-S, pentru astfel de cazuri sînt identice, numai ordinea termenilor este inversată. Acesta este aşa numitul "formalism al golului".

Ca prim exemplu să luăm un ion d^2 discutat în cazul cuplării L-S. In aproximarea cîmp slab se pleacă de obicei de la termenii atomici puri căci energiile lor sînt cunoscute din date spectrale. Apoi se urmăreşte perturbarea cîmpului asupra acestora.

Aşa cum s-a văzut pentru un ion d^2 termenii rezultaţi în urma aplicării schemei de cuplare L-S sînt : ^3F, ^1D, ^3P, ^1G, ^1S . Se vor lua în consideraţie doar termenii cu multiplicitate maximă deci ^3F, ^3P.

Calculele efectuate pentru acest caz au condus la următoarele rezultate : termenul ^3F scindează în A_{2g}, T_{1g}, T_{2g} iar ^3P rămîne nescindat $\longrightarrow$ $T_{1g}(P)$.

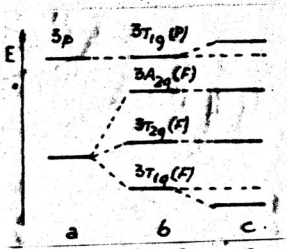
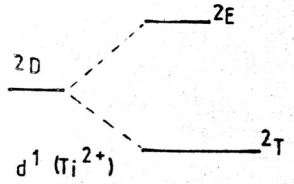


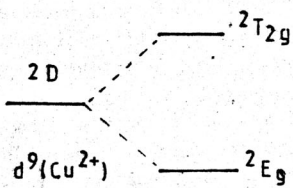
Fig.II.8. Schema scindării termenilor ^3F şi ^3P (configuraţia d^2) în cîmp octaedric slab şi efectul interacţiei de configuraţie asupra nivelelor $^3T_{1g}$

a	+	b	=	c
ion liber		efectul cîmpului cristalin		efectul interacţiei de configuraţie

Cei doi termeni T_{1g} proveniţi de la P şi F pot interacţiona unul cu altul şi ca rezultat termenul $T_{1g}(F)$ se stabilizează iar $T_{1g}(P)$ se destabilizează în acelaş grad.
Deci termenul fundamental ^3F cu degenerare orbitală 7 se scindează în 3 termeni $^3T_{1g}(3)$; $^3T_{2g}(3)$ şi $^3A_{2g}(1)$.

Ţinînd cont de structura electronică a metalului tranziţional şi aplicînd regulile amintite mai sus se pot construi diagrame cu scindarea termenilor ionului liber sub influenţa cîmpului cristalin al liganzilor. Dăm mai jos schemele pentru complecşi octaedrici.





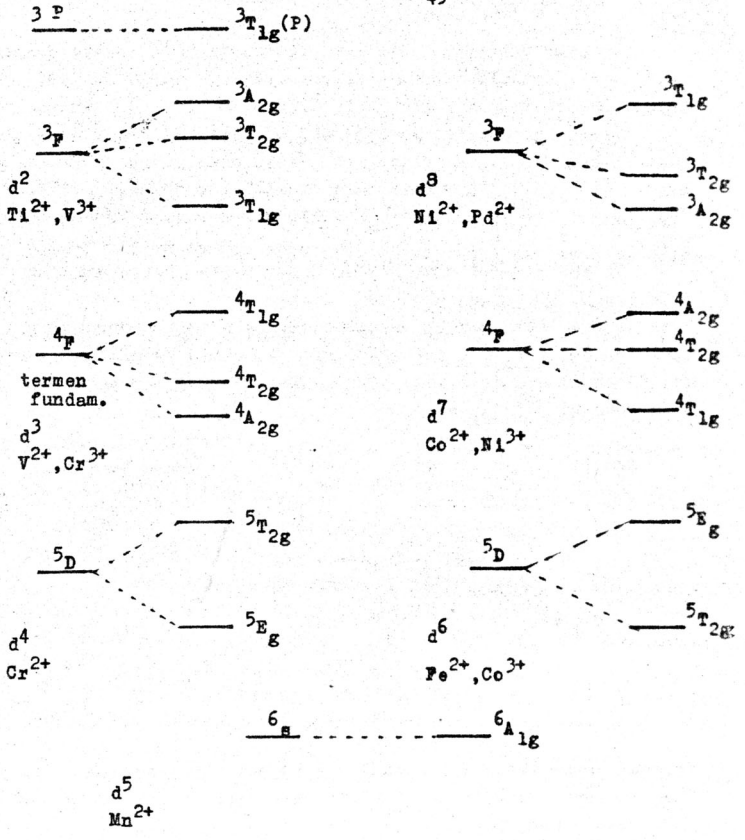


Fig. II.9. Scindarea termenilor în cîmp de simetrie octaedrică pentru configuraţii $d^1 - d^{10}$

In cîmp octaedric puternic, interacţia M - L este foarte mare. Aici liganzii produc scindarea orbitalelor d în două seturi de orbitale t_{2g} şi e_g.

Teoria grupurilor menţionează că fiecărei grupe de orbitale e_g sau t_{2g} li se aplică, eventual, o schemă de cuplare Russel - Saunders. Termenii care rezultă vor fi de tipul A, E, T cu degenerarea A - simplu; E dublu degenerat; T triplu degenerat.

In aproximarea cîmp intens distribuţia electronilor va fi determinată în primul rînd de liganzi.
Deci în cîmp octaedric puternic orbitalele t_{2g} se vor ocupa înaintea celor e_g. Aceste stări sînt determinate apoi prin luarea în consideraţie a interacţiei electronilor d repartizaţi pe cele două nivele t_{2g} şi e_g.

ion liber	cîmp octaedric intens	termeni
d^1, d^9	e_g^1	^2E_g
	t_{2g}^1	$^2T_{2g}$
d^2, d^8	e_g^2	$^3A_{2g}$ $^1A_{1g}$ ^1E_g
	$t_{2g}^1 e_g^1$	$^3T_{1g}$ $^3T_{2g}$ $^1T_{1g}$ $^1T_{2g}$
	t_{2g}^2	$^3T_{1g}$ $^1A_{1g}$ ^1E_g $^1T_{2g}$

Termenii care rezultă în acest caz au notaţii gerade (g) dar pe lîngă aceştia în cîmp de simetrie octaedrică pot apare şi termeni notaţi ungerade (u).

Dacă cîmpul care produce scindarea termenilor nu are centru de simetrie cele două notaţii nu au semnificaţie. Aşa se întîmplă în cîmp de simetrie tetraedrică.

Dacă însă cîmpul are centru de simetrie vom folosi notaţiile g şi u în dependenţă de natura funcţiilor de undă monoelectronice din care apar.

De exemplu pentru funcţiile caracterizate de l = 0, 2, 4 (s,d,g) care sînt centrosimetrice faţă de inversiune ele vor avea caracter g; funcţiile caracterizate de l = 1,3,5 (p,f,h)

care sînt anticentrosimetrice faţă de inversiune ele au caracter u.

In cîmp octaedric puternic se poate discuta apariţia termenului fundamental astfel: pentru configuraţia $t_{2g}^1(d^1)$; neglijînd spinul se observă că putem aranja unicul electron în 3 moduri diferite în grupul celor 3 orbitale t_{2g}. In acest caz termenul fundamental este $^2T_{2g}$ (degenerare orbitala 3, termen de tip T).

Pentru cazul d^2 avem tot 3 posibilităţi de aranjare a electronilor căci această situaţie este comparabilă cu apariţia unui gol în t_{2g}^3 ; deci ca mai sus termenul fundamental este de tip T şi anume $^3T_{1g}$.

In cazul $d^3(t_{2g}^3)$ avem o singură posibilitate de aranjare a celor 3 electroni şi termenul fundamental va fi de tip A şi anume $^4A_{2g}$.

La configuraţia $t_{2g}^6 e_g^1(d^7)$ vor exista două posibilităţi de aranjare a electronilor în e_g şi una singură pentru t_{2g}^6. Termenul fundamental este aici ^2E_g etc.

In concluzie putem arăta că pentru combinaţiile complexe în care se realizează cîmp puternic în locul lui L şi S rolul determinant îl joacă numărul de electroni ce ocupă orbitalele t_{2g} şi e_g.

In cîmp slab termenul fundamental este totdeauna cel cu spin maxim. In cîmp intens termenul fundamental poate să aibă şi o multiplicitate mai mică decît cea a ionului liber.

Diferenţele între cele două situaţii apar pentru configuraţiile d^4, d^5, d^6 şi d^7 în simetrie octaedrică.

Pentru celelalte cazuri multiplicitatea şi simetria prevăzute stărilor fundamentale sînt aceleaşi atît pentru cîmp slab cît şi pentru cîmp tare.

Natura liganzilor şi proprietăţile complecşilor

Se constată că energiile relative ale componentelor unei scindări - proprietăţile complecşilor deci - depind de natura liganzilor coordinaţi şi de tăria interacţiei metal-ligand.

De liganzi depinde în primul rînd sarcina complexului.

Formarea punctilor, proprietăţile magnetice , izomeria , stabilitatea , depinde şi ele tot de natura ligandului.

Natura liganzilor are un efect direct asupra mărimii scindării orbitalelor d.

Din acest punct de vedere se cunoaşte clasa de liganzi care provoacă o scindare slabă dînd valori mici pentru Δ, ei se numesc liganzi generatori de cîmp electrostatic slab şi alţii care provoacă apariţia unui Δ mare; ei sînt generatori de cîmp electrostatic intens.

După efectul pe care-l au , liganzii au fost ordonaţi într-un şir în ordinea crescătoare a parametrului Δ .

Acest şir se numeşte serie spectroschimică :

$$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < ONO_2^- < F^- < RCOO^- <$$

$$< H_2O < NCS^- < EDTA^{4-} < NH_3 \sim Py < en < dgl <$$

$$< ophen < NO_2^- \sim O{=}C(NH_2)_2 < NO^+ < CO \sim CN^-$$

Datorită influenţei lor asupra parametrului de scindare liganzii sînt cei care determină şi proprietăţile magnetice ale complecşilor , deoarece ei vor influenţa direct distribuţia electronică pe orbitalele d .

Din punctul de vedere al distribuţiei electronice avem pe de o parte liganzi generatori de cîmp tare care vor influenţa

şi determina cuplarea spinilor dînd complecşi cu spin scăzut (diamagnetici) şi liganzi generatori de cîmp slab care vor da complecşi cu spin înalt (paramagnetici).

Dacă interacţia M - L este mică (V mic) termenii ionului central sînt caracterizaţi prin L şi S. Deci se aplică întîi cuplarea L - S şi apoi se observă cum acţionează cîmpul de liganzi asupra lor (cîmp slab).

In acest caz termenii fundamentali vor fi cei cu spin maxim şi L maxim.

In cazul unei interacţii M - L foarte mare (V mare) se neglijează iniţial energia interacţiei interelectronice. Aici cuplarea L - S e distrusă, e cazul cîmpului tare. Distribuţia electronilor va fi determinată în primul rînd de liganzii care provoacă scindarea. După aceea se ia eventual în consideraţie interacţia electronilor repartizaţi pe nivelele t_{2g} şi e_g.

Deci în acest caz în locul cuplării L - S rolul determinant îl joacă numărul de electroni ce ocupă orbitalele t_{2g} şi e_g. Termenul fundamental poate aici să aibă o multiplicitate mai mică decît în ionul liber.

Aici spinul total S este mai mic decît în cîmp slab. Diferenţele între cele două situaţii apar la configuraţiile d^4, d^5, d^6 şi d^7 în simetria octaedrică.

Pentru celelalte cazuri multiplicitatea şi simetria prevăzute stărilor fundamentale sînt aceleaşi în cîmp slab şi tare.

Energia de stabilizare în cîmp cristalin

S-a văzut că în cîmpurile de simetrie octaedrică grupul de orbitale t_{2g} este cu $0,4\ \Delta_o$ mai jos iar cele e_g cu $0,6\ \Delta_o$ mai sus faţă de poziţia relativă a grupului de orbitale d în simetrie sferică.

Pentru ionul Ti^{3+} (d^1) termenul fundamental în O_h va fi situat cu $0,4\ \Delta_o$ mai jos decît termenul ^2D al ionului liber. Deci pentru acest caz valoarea Δ_o $0,4$ este de fapt cîştigul de energie realizat prin formarea combinaţiei complexe ca urmare a scindării termenilor. Ea poartă numele de energie de stabilizare în cîmp cristalin.

De obicei dacă se cunoaşte parametrul de scindare Δ sau $10\ D_q$ se poate calcula energia de stabilizare ţinînd seama de faptul că fiecare electron aflat pe t_{2g} stabilizează sistemul cu $-4\ D_q$ iar fiecare electron pe e_g îl destabilizează cu $+6\ D_q$.

Energia de stabilizare în cîmp cristalin depinde de distribuţia electronilor în cele 2 grupuri e_g şi t_{2g} deci de natura cîmpului de liganzi.

Efectul nefelauxetic

S-a văzut că în ionii tranziţionali cu d^2 pînă la d^8 electroni ţinînd seama de respingerea electrostatică dintre ei putem calcula parametrul de scindare Δ .

În realitate uneori între electronii d se manifestă o respingere mai mică depinzînd de natura liganzilor din complex.

Micşorarea acestor respingeri este posibilă atunci cînd cei n electroni d se pot extinde în complex şi asupra liganzilor. Cu cît liganzii au mai mulţi orbitali liberi de energie potrivită, cu atît respingerea este mai mică.

Acest efect de delocalizare, de extindere a norului electronic d asupra liganzilor se numeşte efect nefelauxetic (lb. greacă, extindere, expansiune de nor).

Efectul nefelauxetic este încă o dovadă în sprijinul ideii contopirii orbitalelor ionului central cu cei ai liganzilor (natura covalentă a legăturii).

Din acest punct de vedere liganzii se pot aranja după intensitatea cu care permit extinderea norului electronic.

$$F^- < H_2O < NH_3 < C_2O_4^{2-} < En < SCN^- < Cl^- \sim CN^- < Br^- < I^-$$

II.3.e Teoria câmpului de liganzi

Van Vleck a dezvoltat ideile lui Bethe considerînd valabile părţile teoriei sale care se referă la simetrie. Partea de calcul el o modifică de la o tratare pur electrostatică la o alta care admite existenţa unor interacţii covalente între ionul metalic şi liganzi. De fapt teoria câmpului de liganzi este o generalizare a teoriei câmpului cristalin.

Dacă teoria câmpului cristalin atribuia liganzilor numai rolul de a produce un câmp cristalin (ce scindează termenii ionului liber, teoria câmpului de liganzi recunoaşte în mare măsură prezenţa liganzilor şi ţine seama de configuraţia electronică a acestora precum şi de modificările survenite în urma coordinării.

Teoria câmpului de liganzi consideră complexul ca un tot unitar în care părţile componente îşi pierd individualitatea. Unitatea structurală pentru funcţia de undă aici este ionul complex întreg şi nu numai ionul central. In cadrul teoriei se face aproximaţia unielectronică considerînd că fiecare electron se deplasează independent în câmpul creat de ceilalţi electroni şi nucleele sistemului.

Funcţia de undă a unei astfel de stări unielectronice se extinde pe întregul sistem dînd naştere unui orbital molecular extins.

Este important de relevat faptul că teoria câmpului de liganzi se bazează pe teoria orbitalelor moleculare.

La efectuarea calculelor se folosesc proprietăţile de simetrie ale sistemului şi nu se face nici o ipoteză asupra caracterului legăturii M - L.

Deci stările electronilor într-o combinaţie complexă se vor putea studia cu ajutorul teoriei orbitalelor moleculare. Se porneşte de la ideea că într-un sistem poliatomic orbitalele se extind asupra întregului sistem; electronii ce ocupă aceste orbitale se pot delocaliza peste toată molecula.

Problema fundamentală în teoria câmpului de liganzi va fi determinarea orbitalelor moleculare ale sistemului.

Pentru obţinerea acestor funcţii de undă - orbitale moleculare - se utilizează combinarea liniară a orbitalelor atomice.

In acest scop teoria consideră că la formarea orbitalelor moleculare iau parte doar electronii de valenţă sau o parte a lor, ceilalţi nefiind afectaţi prin formarea moleculei.

Pe baza teoriei grupurilor se stabileşte că pentru formarea orbitalelor moleculare se pot combina numai acele orbitale atomice ale M^{n+} şi ale liganzilor care au aceeaşi simetrie.

Pentru un complex octaedric o orbitală moleculară se poate reprezenta printr-o combinare lineară de forma:

$$\Psi = a\varphi_o + \sum_{i=1}^{6} a_i \Psi_i \qquad \text{sau} \qquad \Psi = a\Psi_o + b\phi$$

în care :

Ψ_o = orbitala atomică a ionului central

ψ_i = orbitala atomică a ligandului i

ϕ = orbitala moleculară a sistemului celor 6 liganzi

Etapele care trebuiesc luate în vedere pentru obţinerea orbitalelor moleculare ale unei combinaţii complexe sînt:

Clasificarea funcţiilor de undă ale orbitalelor atomice conform simetriei sistemului considerat.

Stabilirea acelor orbitale atomice ale metalului şi ale liganzilor care pot participa la formarea orbitalelor moleculare.

Condiţia referitoare la cerinţele de simetrie impuse de formarea orbitalelor moleculare are o mare importanţă.

Orbitale moleculare σ

Simetria unui sistem este aceea care determină şi simetria termenilor moleculari corespunzători.

In cazul unei combinaţii complexe cu structură octaedrică şi liganzi identici sînt posibile următoarele tipuri de termeni moleculari: A_{1g}, A_{1u}, A_{2g}, A_{2u}, E_g, E_u, T_{1g}, T_{1u}, T_{2g} şi T_{2u}. Acestea sînt prevederile teoriei.

In cazul unei interacţii de tip σ , pentru un ion 3d în cîmp octaedric (exemplu: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$) se iau în consideraţie următoarele orbitale atomice: $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, 4s, $4p_x$, $4p_y$ şi $4p_z$. Orbitalele $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ nu pot să participe la formarea legăturilor σ deoarece ele nu se pot acoperi cu nici o orbitală de-a lungul direcţiei de legătură M - L.

Ele vor putea participa la formarea legăturilor π .

In urma clasificării funcţiilor de undă ale orbitalelor atomice, în structura octaedrică se obţin rezultatele :

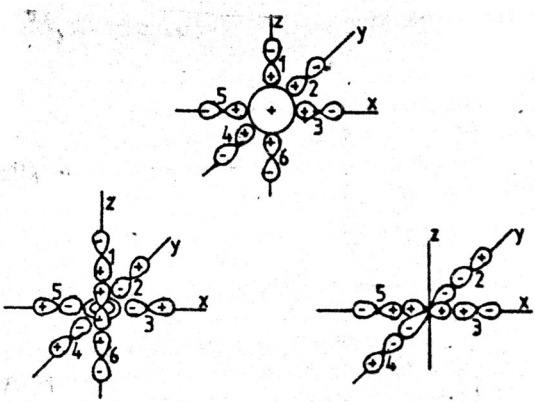
- orbitala atomică s aparţine reprezentării a_{1g}
- perechea de orbitale d(d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$) aparţine reprezentării e_g
- gruprl de orbitale p - reprezentării t_{1u}.

Deci într-un complex de acest tip orbitalele moleculare vor aparţine grupurilor de simetrie A_{1g}, E_g, T_{1u}.

In etapa următoare teoria orbitalelor moleculare pune problema găsirii combinărilor orbitalelor liganzilor care se pot suprapune cu cele 6 orbitale ale ionului metalic prezentate anterior.

In interacţia σ trebuiesc găsite acele orbitale ale liganzilor care sînt orientate în direcţia legăturii metal - ligand. Aceste orbitale sînt: s şi p sau combinări ale acestora.

In figura nr.13 se prezintă modul în care lobii pozitivi şi negativi ai orbitalelor p se acoperă cu lobii de simetrie corespunzătoare ai orbitalelor metalului central.



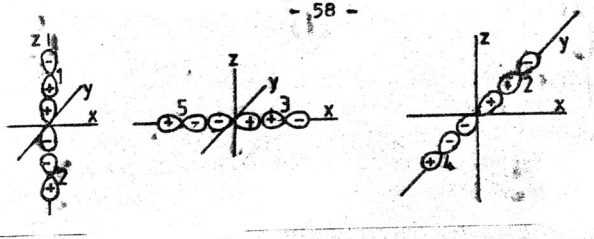


Fig. II.1o. Combinări ale orbitalilor p ale liganzilor care se acoperă cu orbitale ale ionului metalic în simetrie octaedrică

Pentru a realiza acest lucru precizăm următoarele: un orbital p al ligandului este considerat pozitiv dacă lobul lui pozitiv e orientat de-a lungul sensului pozitiv al axei respective şi negativ dacă lobul este orientat în acest sens.

Etapa următoare este stabilirea coeficienţilor orbitalelor p în combinările respective.

In combinarea de tip A_{1g}, orbitalele p vor apare cu coeficienţi de mărime egală. In aceste condiţii orbitala compusă a ligandului care se poate combina cu orbitala $4s$ (a_{1g}) a ionului metalic se reprezintă astfel :

$$\Psi_{(A_{1g})} = \frac{1}{\sqrt{6}} (- p_{\sigma 1} - p_{\sigma 2} - p_{\sigma 3} - p_{\sigma 4} - p_{\sigma 5} - p_{\sigma 6})$$

La formarea orbitalelor de simetrie T_{1u} participă numai cîte doi liganzi.

In acest caz perechea de orbitale p care se combină cu o orbitală p a metalului trebuie să apară cu coeficienţi egali dar de semn opus, celelalte orbitale p participînd cu coeficient zero. Iată de exemplu una din orbitalele compuse ale liganzilor care se va combina cu orbitala p_y a ionului metalic :

$$(T_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (- p_{\sigma 2} - p_{\sigma 4})$$

In mod similar se obţin şi cele care se vor combina cu orbitalele p_x şi p_z.

Orbitala moleculară a liganzilor care se va combina cu orbitala $d_{x^2-y^2}$ a ionului va rezulta din combinarea orbitalelor atomice ale liganzilor situate în planul xy. Avînd în vedere faptul că amplitudinea funcţiei $d_{x^2-y^2}$ are aceeaşi valoare în fiecare lob cele 4 orbitale p vor interveni cu coeficienţi egali în valoare absolută.

Deci combinarea liniară este de forma :

$$\Psi_{(E_g)} = \frac{1}{2} (p\sigma_2 - p\sigma_3 - p\sigma_4 + p\sigma_5)$$

In cazul orbitalei d_{z^2} amplitudinea funcţiei este de două ori mai mare în lobii orientaţi pe direcţia z şi coeficienţii σ_1 şi σ_6 vor fi de două ori mai mari în valoare absolută ca aceea din σ_2, σ_3, σ_4 şi σ_5. Deci :

$$\Psi_{(E_g)} = \frac{1}{\sqrt{12}} (-2p\sigma_1 + p\sigma_2 + p\sigma_3 - p\sigma_4 - p\sigma_5 + 2p\sigma_6)$$

Din perechile de orbitale ale ionului metalic şi ale liganzilor se vor obţine orbitale moleculare de legătură şi orbitale moleculare de antilegătură.

Se poate face o prezentare schematică calitativă a formării orbitalelor moleculare σ într-un complex octaedric.

Din aceste reprezentări reese clar că orbitalele e_g sînt cele mai puţin stabile dintre orbitalele moleculare de legătură iar e_g cele mai stabile dintre cele de antilegătură.

Poziţia reciprocă a orbitalelor a_{1g} şi t_{1u} nu este cunoscută cu siguranţă.

Se poate trasa o diagramă de energie pentru astfel de complecşi :

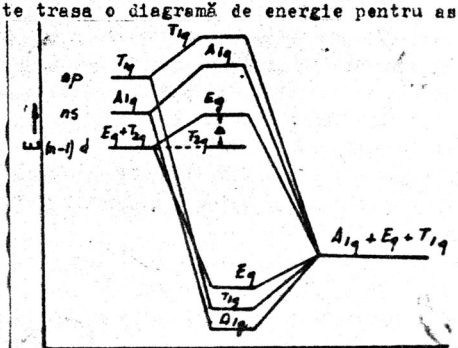


Fig. II.11. Diagrama orbitalilor moleculari ,pentru o combinaţie complexă octaedrică

Pentru determinarea configuraţiei electronice a unei combinaţii complexe pe baza diagramei orbitalelor moleculare se ţine seama de faptul că cei 12 electroni ce provin de la liganzi vor ocupa orbitalele moleculare A_{1g}, T_{1u} şi E_g. Aceasta corespunde

cu formarea a 6 legături metal - ligand. In aceste condiţii electronii metalului rămîn în orbitalele de nelegătură t_{2g}.

Se observă din cele prezentate că teoria cîmpului liganzilor în aproximaţia combinării lineare a orbitalelor atomice, conduce la o imagine asemănătoare celei din teoria cîmpului cristalin.

Deosebirea constă doar în faptul că în teoria cîmpului cristalin nivelele t_{2g} şi e_g ocupă orbitale atomice ale ionului metalic iar teoria cîmpului de liganzi precizează că orbitalele E_g^* sînt orbitale moleculare.

Şi în cadrul teoriei cîmpului de liganzi apare separarea energetică între nivelele t_{2g} şi E_g^*, parametrul Δ întîlnit şi la teoria cîmpului cristalin. Ceea ce se interpretează diferit în cele două teorii sînt cauzele ce determină separarea energetică.

In teoria cîmpului cristalin scindarea apare ca o consecinţă a repulsiei electrostatice ale liganzilor asupra electronilor d ai metalului pe cînd în teoria orbitalelor moleculare aceeaşi scindare este atribuită în mare parte formării legăturii covalente.

In general, într-o diagramă de acest tip, se poate considera că, dacă un orbital molecular este mai apropiat ca energie cu unul din orbitalele atomice utilizate pentru a-l construi decît altul, orbitalul molecular va avea un caracter mai pronunţat din primul decît din al doi-lea.

Astfel putem arăta că cele 6 orbitale moleculare σ : $^3T_{1u}$, $^1A_{1g}$ şi ^2E_g au mai mult caracter din orbitalul ligandului decît ai metalului.

Electronii care ocupă aceste orbitale vor fi în principal electroni ai ligandului.

Invers, electronii care vor ocupa orbitale moleculare de antilegătură vor fi predominant electroni ai metalului.

Orbitale moleculare π

In combinaţiile complexe la care liganzii posedă orbitale π disponibile cu energie şi simetrie convenabile se vor putea forma şi orbitale moleculare de tip π .

Orbitalele atomice ale metalului care pot forma legături π

(cu lobi orientaţi de fiecare parte a liniei de legătură) sînt t_{1u} şi t_{2g}. Dar orbitalele $t_{1u}(np_x, np_y, np_z)$ sînt implicate la formarea orbitalelor moleculare σ ; prin urmare disponibile din partea metalului rămîn orbitalele $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$.

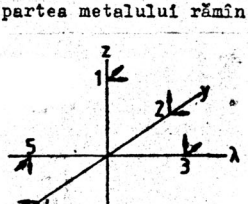


Fig. II.12. Reprezentarea orbitalelor ale liganzilor într-o combinaţie complexă octaedrică

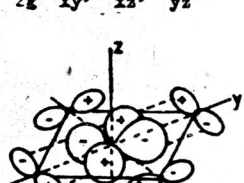


Fig. II.13. Combinarea orbitalelor d_{xy} ale ionului metalic cu orbitalele p ale liganzilor (plan xy) într-un complex octaedric

Şi în acest caz pot apare două situaţii diferite care depind de energia orbitalelor celor doi parteneri -(M^{n+} şi ligand)- de interacţie precum şi de gradul de ocupare cu electroni a acestora.

Pe baza teoriei grupurilor se stabileşte că prin combinarea celor 12 orbitale p π ale liganzilor se pot obţine 4 grupe de orbitale moleculare triplu degenerate: T_{1g}, T_{2g}, T_{1u} şi T_{2u}.

Ionul metalic nu posedă orbitale π de tip t_{1g} şi t_{2u} - orbitalele moleculare ale liganzilor de aceste simetrii nu se vor combina şi devin de nelegătură.

Deoarece orbitalele $t_{1u}(p)$ ale M^{n+} sînt prinse în legătura se admite că participarea la legătura π e neglijabilă. Orbitalele T_{1u} ale liganzilor vor fi neliante.
Orbitalele T_{2g} ale ligandului cu cele t_{2g} metalice vor putea forma legătura π .

Dacă liganzii au orbitale vacante (acceptoare) de energie mai mare ca orbitalele t_{2g} metalice, interacţia π determină scindarea, electronii M^{n+} vor ocupa orbitalele moleculare de

legătură T_{2g} Δ creşte. Liganzii exercită un cîmp puternic în urma interacţiei π .

Dacă liganzii au orbitale T_{2g} donoare (ocupate) de energie mai scăzută decît orbitalele t_{2g} ale M^{n+} scindarea se face astfel :

Electronii liganzilor vor ocupa orbitale moleculare de legătură T_{2g} cu energie mai coborîtă iar metalul le va ocupa pe cele de antilegătură T^{*}_{2g} . Valoarea parametrului Δ este dată aici de separarea între T_{2g} şi E^{*}_{g} . Valoarea Δ este mică. In urma interacţiei π liganzii exercită un cîmp slab.

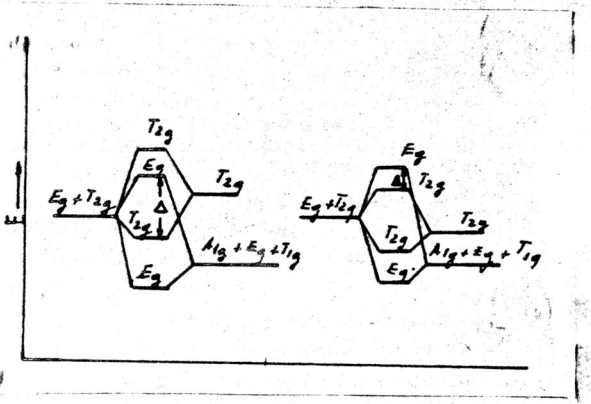


Fig. II.14. Ordinea relativă a orbitalelor moleculare pentru cazul unei combinaţii complexe octaedrice cu formarea legăturilor π .

Un caz aparte apare în complecşii cu liganzi molecule neutre, nepolare ce conţin legături π .

Ca exemplu de complecşi cu liganzi π neutri şi nepolari putem lua sarea Zeise $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]^{-}$. Prin raze X s-a dovedit că molecula de C_2H_4 este perpendiculară pe planul legăturilor M-Cl

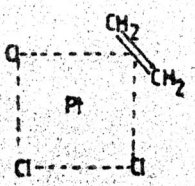
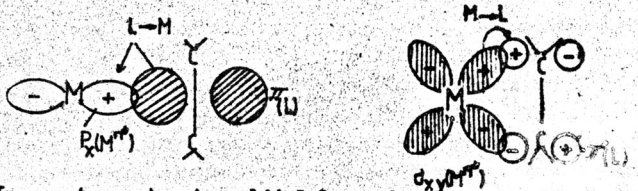


Diagrama de formare a complexului π se poate reda astfel:



In acest caz teoria orbitalelor moleculare apreciază că legăturile σ se vor obține prin suprapunerea orbitalelor moleculare π de legătură ale etilenei ocupate cu electroni cu orbitalele p libere ale metalului (legătura L → M).

Legătura π va apare în urma suprapunerii orbitalelor moleculare π^* de antilegătură libere ale ligandului cu un orbital d (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) ocupat al metalului.

In acest caz apare, o legătură dativă inversă M ⟶ L.

III. PROPRIETATILE OPTICE ALE SUBSTANTELOR

III.1. Spectre moleculare

Atunci cînd un foton loveşte o moleculă el poate suferi: difuzie - şoc elastic fără pierdere de energie ; absorbţie -care măreşte energia internă a moleculei.
Absorbţia va avea loc atunci cînd energia fotonului va corespunde cu diferenţa de energie între două nivele posibile determinate mecano-cuantic ale moleculei.

In această situaţie va avea loc o tranziţie de la nivelul de energie la care se afla molecula la unul superior. Acest proces se poate observa cu ajutorul unui aparat numit spectrofotometru şi se numeşte spectru de absorbţie al moleculei, o reprezentare a absorbţiei în funcţie de ν sau λ .

Molecula rămîne în stare excitată un timp scurt, 10^{-10}sec, şi va putea remite o cuantă de energie egală sau ceva mai mică decît cea absorbită; altfel ea poate pierde energia printr-un număr de şocuri termice. La energii mai mari se poate provoca ruperea unei legături.

Moleculele absorb şi emit energia în cuante :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad (1)$$

O cuantă de lumină posedă în diferite regiuni spectrale energii diferite.

La absorbţia unui foton, o moleculă suferă trei feluri de schimbări energetice în funcţie de energia fotonului: o variaţie a energiei de rotaţie, de vibraţie, electronice.
O moleculă va fi caracterizată deci de prezenţa unor nivele de rotaţie, vibraţie şi electronice caracterizate prin numere cuantice.

Orce tranziţie între două astfel de nivele energetice va provoca apariţia unei linii în spectrul de absorbţie al moleculei. Mai multe linii se contopesc de obicei dînd naştere unui spectru cu benzi de absorbţie.

Energia necesară pentru a provoca schimbări în starea de rotaţie a moleculei este foarte mică (10^{-2} - 10^{-3} Kcal/mol).

Aceste tranziţii sînt corespunzătoare (ca energie) regiunii de microunde din spectru (λ = 1 cm = 10.000 μ).

Pentru realizarea unor tranziţii între nivelele de vibraţie sînt necesare energii de ordinul cîtorva Kcal/mol caracteristice spectrelor IR (100 μ - 1 μ)

Tranziţiile electronilor din starea fundamentală într-un orbital vacant cu energie mai mare necesită energii mari (35 - 300 Kcal/mol) depinzînd de natura legăturii excitate şi corepund regiunii vizibile sau UV a spectrului (V 8000 - 4000 Å; UV 4000 - 1000 Å).

Trebuie să precizăm că niciodată nu se va putea realiza o tranziţie de vibraţie singură, ci totdeauna ea va fi însoţită de tranziţii de rotaţie. Spectrele obţinute se numesc spectre de vibraţie - rotaţie (spectre IR).

Tranziţiile electronice evident sînt însoţite de foarte multe tranziţii de vibraţie şi rotaţie şi deci spectrul este electronic - vibratoriu - rotatoriu.

Legea Lambert - Beer

Cînd lumina străbate o soluţie a unei substanţe radiaţiile de diferite lungimi de undă sînt absorbite în proporţii diferite.

In spectrele de absorbţie se măsoară scăderea intensităţii luminii ce străbate substanţa pentru toate lungimile de undă ale regiunii considerate.

Micşorarea intensităţii luminii de o anumită lungime de undă este independentă de intensitatea iniţială dar dependentă de grosimea stratului de substanţă absorbantă şi de concentraţia c a soluţiei. Dacă I_o şi I sînt intensităţile luminii înainte şi după trecerea prin soluţie se poate scrie legea Lambert - Beer :

$$\log \frac{I_o}{I} = \varepsilon \; c \; l$$

$E = \log \frac{I_o}{I}$ = extincţie, densitate optică sau absorbanţă

ε = coeficient molar de extincţie (absorbitivitate molară).

ε este o proprietate caracteristică substanţei, independentă de

concentrație dar variind cu lungimea de undă. Ea este dată în condiții când l e dat în cm iar c în mol^{-1}.

ε este o măsură e absorbției luminii de o anumită lungime de undă într-un strat cu l = 1 cm al unei soluții cu c = 1 molar. Se înscriu grafic variația extincției E, a coeficientului de extincție ε sau raportul I_0/I în funcție de λ sau $\bar{\nu}$ exprimat în unități convenabile și se obțin spectre de absorbție. Apar unele maxime și minime. Maximele se numesc benzi de absorbție și corespund regiunilor cu absorbție maximă.

III.2. Spectre electronice (Vizibil și UV)

Absorbția luminii în regiunea UV și Vizibilă a spectrului se datorește unor tranziții între diferite nivele electronice ale moleculei. Energiile necesare pentru excitarea electronică variază între 30 - 300 Kcal/mol.

Spectrele electronice cuprind lungimile de undă între 8000 - 1000 Å . Domeniul spectral al tranzițiilor electronice se împarte în 3 regiuni :

	λ (Å)	$\bar{\nu}$ (Kcal/mol)
Vizibil	8000 - 4000	36 - 71
UV apropiat	4000 - 1800	71 -160
UV de vid	1800 - 1000	160 -286

Pentru aceste domenii se folosesc în practică aparate prevăzute cu prisme și lentile: de sticlă pentru vizibil; de cuarț pentru UV apropiat și vizibil; spectrofotometre în vid pentru UV de vid.

Un corp apare alb când reflectă sau permite să treacă toate radiațiile spectrului vizibil; el apare negru când absoarbe toate radiațiile.

Corpurile colorate absorb numai anumite porțiuni ale spectrului vizibil (au absorbție selectivă). Ochiul va percepe numai radiațiile neabsorbite. Când un corp absoarbe selectiv un anumit domeniu de λ , radiațiile reziduale, neabsorbite au culoare complementară. Exemple :

λ absorbită în Å	Culoarea spectrală absorbită	Culoarea complementară
4000 - 4350	violet	galben-verde
4350 - 4800	albastru	galben
5000 - 5600	verde	purpuriu
4900 - 5000	verde-albastru	roșu
5600 - 5800	galben-verde	violet
5800 - 5950	galben	albastru
6050 - 7600	roșu	verde-albastru

Tranziţii electronice în molecule covalente

Le temperatura camerei moleculele se află în stadiul fundamental (cu energia cea mai joasă). Din cauza agitaţiei termice unele molecule (puţine) se află în stadii excitate. Cele 2 stări fundamental şi excitat se reprezintă prin curbe ale energiei potenţiale.

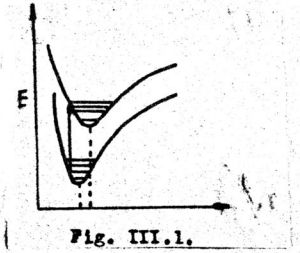


Fig. III.1. Tranziţii electronice între starea fundamentală şi cea excitată (molecule biatomice)

In stare excitată distanţa interatomică r_e este mai mare decît r_o distanţa în stare fundamentală.

Tranziţia electronică porneşte de la starea fundamentală la cea excitată. Ea excită mai multe nivele de vibraţie ale stării excitate.

Tipuri de legături absorbante (grupe cromofore)

Tranziţiile electronice sînt de mai multe feluri după natura electronilor sau a orbitalilor implicaţi.

Vor participa la tranziţii electronice electronii din următorii orbitali :

	orbital Molecular	Simbol
E ↑	antilegătură σ	σ^*
	antilegătură π	π^*
	legătură π	π
	nelegătură	n
	legătură σ	σ

Cel mai greu se vor excita moleculele care conţin numai legături σ. Ele vor necesita cele mai mari energii.

De exemplu hidrocarburile saturate cu legături C-C şi C-H. Ele pot suferi numai tranziţii $\sigma \longrightarrow \sigma^*$.

Orbitalii σ^* sînt neocupaţi cu electroni în stare fundamentală şi vor primi un electron din legătura σ (λ sub 1400 Å).

Orbitalii de „nelegătură" ocupaţi cu electroni nepartiţipanţi sau electroni p ca cei de la N, O, S, halogeni legaţi covalent se vor excita mai uşor decît electronii legăturii σ . Vor avea loc în acest caz tranziţii $n \longrightarrow \sigma^*$. ($\lambda$>2000 Å).

Compușii cu duble legături, C=O, C=C, N=N, N=O etc absorb la lungimi de undă mai mari prin tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$. Uneori aici sînt importante și tranziții $n \rightarrow \pi^*$. Grupele de atomi dublu legate se numesc grupe cromofore. Ele apar în compușii organici. În figură se prezintă tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ din legătura dublă C=C . Legătura >C=C< este cel mai slab cromofor. Cînd sînt mai multe asemenea grupe ele dau o deplasare a benzii de absorbție spre λ mai mari (chiar pînă în vizibil). Tranziția electronică se va produce cu atît mai ușor cu cît molecula va avea orbitali moleculari mai extinși implicînd mai multe legături π conjugate.

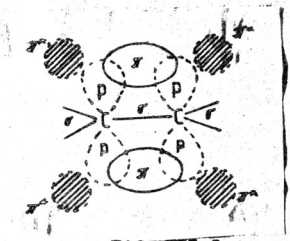
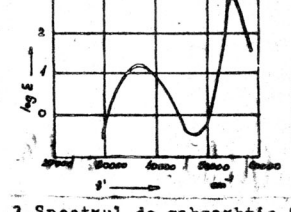


Fig. III.2

Excitare $\pi \rightarrow \pi^*$. Unul din cei 2 e^- care ocupă orbitali moleculari π este trecut în orbitalul π^*.

Grupa >C=O ce apare în aldehide și cetone are două benzi: una în regiunea 1900 - 2000 A datorită unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ cu extincție mare și una în regiunea 2700 - 2900 Å de intensitate mică datorită tranziției $n \rightarrow \pi^*$ (tranziție de la 1 dublet neparticipant de le oxigen la orbitalul π^*).



III.3. Spectrul de sobsorbție în ultraviolet al acetonei

La atomii gazelor rare și la ionii cu înveliș de gaz rar (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, F^-, Cl^-, O^{2-}) tranziția unui electron într-un orbital superior cere un mare consum de energie. Acești atomi și ioni absorb în UV de vid. Tot în UV absorb și ionii: NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NH_4^+ etc.

La atomul de Na tranziția electronului s exterior într-un orbital p cere o energie mică. Vaporii de Na absorb în vizibil (în galben și dau o culoare violetă).

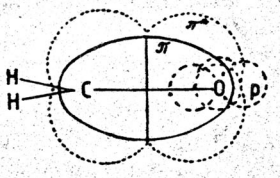


Fig.III.4. Orbitalii grupei carbonil în CH_2O

Ionii metalelor tranziţionale (d şi f) absorb în vizibil căci posedă orbitale d şi f incomplet ocupate cu electroni.

Culoarea ionilor metalelor tranziţionale este influenţată de mediul înconjurător. De exemplu :

Ionii Cu^{2+} hidrataţi - albaştri

Ionii complexaţi cu Cl^- - galben

Ionul Co^{2+} hidratat - roz

Ionul Co^{2+} anhidru - albastru

III.3. Spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe

Culoarea caracteristică este o proprietate comună multor combinaţii complexe şi ea indică o absorbţie în domeniul vizibil atrăgînd atenţia multor cercetători.

Inainte de elaborarea teoriei coordinaţiei s-au făcut încercări de a stabili o legătură între culoarea unei combinaţii complexe şi prezenţa unor anumite grupări, deci între culoare şi compoziţie. Totuşi nu totdeauna se poate da această explicaţie.

Wemer studiind problema ajunge la concluzia că această proprietate este mai curînd o funcţie a modului de aranjare a liganzilor în jurul ionului central.

El a constatat că de multe ori culoarea complexului depinde de natura atomilor donori ai liganzilor. De exemplu el observă că: 6 atomi de oxigen determină apariţia culorii verzi sau albastre; 2 atomi de oxigen şi 4 atomi de azot determină apariţia culorii purpurii sau roşii; un atom de oxigen şi 5 atomi de azot determină apariţia culorii roşu cărămiziu iar 6 atomi de azot determină apariţia culorii galben.

In anul 1920 Schibata şi mai tîrziu Tsuchida au întreprins un studiu sistematic al spectrelor de absorbţie ale combinaţiilor complexe de Co^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}.

In foarte multe combinaţii complexe de tip : $[Co(NH_3)_{6-n}(NO_2)_n]^{(3-n)+}$ s-a constatat apariţia a trei benzi de absorbţie situate în vizibil şi ultraviolet.

Tsuchida ajunge la concluzia că primele două benzi au origini diferite. Prima bandă din domeniul lungimilor de undă mari (450-550 $m\mu$) o atribuie tranzițiilor electronice în nivelul incomplet ocupat al ionului central; a doua de la lungimi de undă mai mici (320-400 $m\mu$) tranziție electronilor care iau parte la legătura coordinativă.

De fapt banda a doua se constată a fi o funcție de legătură și Tsuchida o crede ca absorbție caracteristică combinației complexe. Studiind nitro-aminele complexe de cobalt Schibata și Tsuchida au stabilit că a treia bandă de absorbție de la lungimi de undă foarte mici apare doar în cazul prezenței în moleculă a două grupări acide în poziție trans una față de alta.

Totuși mai tîrziu, cînd aparatele perfecționate au permis cercetarea absorbției sub 240$m\mu$ s-a constatat că și diacidotetreminele cis prezintă o absorbție în acest domeniu dar la lungimi de undă mai mici decît 250 $m\mu$.

Linhard și Weigel studiind spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe de Co(III) și Cr(III) în regiunea 220 - 650 $m\mu$ stabilesc că absorbția soluțiilor acestor amine complexe se compun din :

- absorbție caracteristică nucleului complex propriu-zis ;
- absorbția anionului hidratat ;
- absorbția datorită unor asociații de tip $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$.

In realitate pentru combinațiile complexe se poate spune, conform datelor de pînă acum, că benzile de absorbție din domeniul lungimi de undă mari - vizibil și UV apropiat - sînt determinate de procese ce au loc în învelișul electronic d incomplet al ionului metalic central.

Teoriile pe baza cărora a fost posibilă interpretarea originii și particularităților benzilor de absorbție ale combinațiilor complexe sînt: Teoria cîmpului cristalin și teoria cîmpului de liganzi.

In domeniul vizibil și UV, o combinație complexă prezintă cîteva benzi de absorbție foarte diferite ca intensitate și formă care au de sigur origini diferite.

In studiul spectrelor se va ţine seama deci de originea benzilor de absorbţie :

- benzi atribuite cîmpului liganzilor ;
- benzi atribuite unor procese de oxido-reducere, benzi cu transfer de sarcină (ultraviolet) ;
- benzi proprii ligandului.

Intr-un complex de simetrie octaedrică $[ML_6]^{n+}$ apar deci următoarele tipuri de tranziţii electronice :

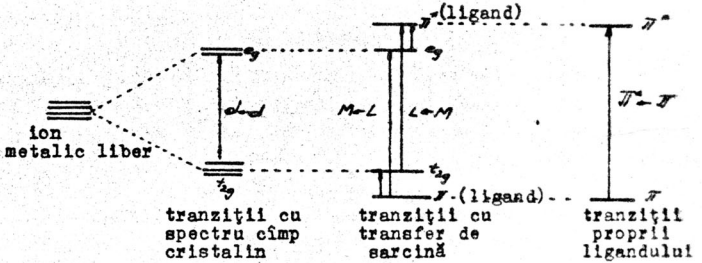


Fig. III.5

Trasarea unui spectru poate fi reprezentată prin considerarea axelor din figIII.5. Abscisa este notată cu trei scale diferite: cm^{-1} (numărul de undă care este direct legat de energie şi frecvenţă); $A^{\circ}(10^{-8}$ cm) şi $m\mu$ $(10^{-7}$ cm) (ambele lungimi de undă).

Ordonata este notată: densitate optică, care este corelată cu raportul intensităţii radiaţiei incidente I_o şi aceia a radiaţiei emergente I.

Pentru o soluţie de concentraţie c, şi pentru o grosime a stratului probei, l, ecuaţia care leagă aceste cantităţi este :

$$\log \frac{I_o}{I} = \varepsilon \, c \, l$$

unde coeficientul molar de extincţie ε, este densitatea optică în condiţii standard de referinţă

$c = 1{,}0$ mol l^{-1} şi $l = 1{,}0$ cm,

ε este specific definit numai la o frecvenţă dată.

Intensitatea benzii integrată, ce dă aria cuprinsă sub curba din fig. III.6 şi utilizează cm^{-1} drept abscisă, este o măsură a probabilităţii unei tranziţii de la un nivel de energie la altul în absorbţie sau emisie. Această probabilitate este teoretic proporţională cu pătratul unei cantităţi cunoscută ca dipol moment de tranziţie.

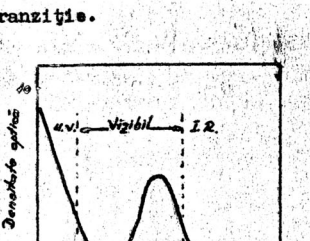


Fig. III.6.

Metode de trasare a spectrelor de absorbţie.

Complex	UV	Albastru	Verde	Roşu	IR	Culoare
$[Co(CN)_6]^{3-}$	400		500	600	700 800	incolor
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$						galbem-roşcată
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$						purpuriu
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$						roz-purpuriu
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$						roz
$[CoCl_4]^{2-}$						albastru
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$						albastru
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$						albastru palid
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$						verde(albastru+galben)

Fig. III.7.

Relaţia între culori şi spectrele de absorbţie d-d a unor complecşi anorganici. Benzile la lungimi de undă mari ai $Co^{2+}(aq)$ şi $Ni^{2+}(aq)$ sînt în afară în IR şi deci netrasate.

Reguli de selecţie

In spectrele combinaţiilor complexe apar benzi de absorbţie foarte intense la lungimi de undă mici, în schimb la lungimi de undă mari apar benzi foarte slabe care denotă că tranziţiile care determină absorbţia în acest domeniu sînt interzise.

Benzile de absorbţie din această regiune se interpretează ca tranziţii d - d adică tranziţii între nivele care rezultă din aceaşi configuraţie d^n benzi atribuite tranziţiei de la termenul fundamental al sistemului la termenii cu energii mai mari.

Tranziţiile electronice între diverse nivele energetice ale unei combinaţii complexe se supun unor legi.

Tranziţiile în care de la starea fundamentală la starea excitată se modifică numărul electronilor impari sînt interzise de spin sau multiplicitate.

Tranziţiile în interiorul unui grup de orbitale dat p sau d, deci cele care conduc numai la o redistribuire a electronilor în acelaş nivel sînt interzise după Laporte în molecule cu centru de simetrie.

Configuraţia stării fundamentale dă naştere unui număr de termeni. In această situaţie vor fi posibile tranziţii de la termenul fundamental la ceilalţi termeni ai configuraţiei. Termenul fundamental fiind cu spin maxim, aceste tranziţii care determină rearanjarea electronilor în aceaşi configuraţie sînt interzise de spin; uneori ele apar însă foarte slabe.

Mai pot avea loc tranziţii între termenul fundamental şi cei excitaţi de la nivelul t_{2g} la cel e_g. Şi aici unele din ele pot fi interzise de spin.

Sînt permise numai acele tranziţii care au loc între termenul fundamental şi cei excitaţi cu aceaşi multiplicitate de spin.

In complecşi aceste tranziţii enunţate mai sus reprezintă de fapt tranziţii d - d, interzise de simetrie.

In adevăr, într-o combinaţie complexă care are centru de simetrie stările ce rezultă dintr-o configuraţie d^n sînt gerade. Pentru asemenea sisteme sînt permise numai tranziţii $g \longrightarrow u$ iar cele $g \longrightarrow g$ şi $u \longrightarrow u$ sînt interzise.

Dacă lucrurile s-ar petrece așa în realitate atunci toate tranzițiile din configurații d^n în cîmp octaedric ar trebui să fie zero ca intensitate.

In realitate totuși aceste tranziții au loc deși benzile au intensități foarte mici. Explicarea apariției lor este dată prin mecanismul de cuplare vibronică. Adică în cursul vibrațiilor normale la un moment dat unele molecule pot suferi o ușoară distorsiune de la configurație octaedrică regulată. Acest lucru distruge centrul de simetrie și face posibile tranzițiile. Stările care rezultă din configurația d^n nu mai au caracter g riguros mici orbitalele p și d sînt amestecate și tranzițiile apar între nivelele d cu cantități diferite de caracter p. Acestea sînt tranzițiile vibronic permise iar efectul se numește cuplare vibronică.

De exemplu combinațiile Mn(II) cu configurații d^5. Aici toate tranzițiile d - d sînt interzise de spin și Laporte.

Dacă nu ar avea loc cuplarea vibronică combinațiile ar fi incolore. Totuși ionul $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ este colorat roz cu benzi reduse în vizibil.

In compușii tetraedrici care nu prezintă centru de simetrie, tranzițiile d - d sînt ceva mai intense decît în compușii octaedrici.

Benzi atribuite cîmpului liganzilor

Benzile de absorbție observate în spectrele combinațiilor complexe din domeniul Vizibil și UV apropiat sînt determinate de tranziții electronice între nivelele energetice care rezultă în urma scindării termenilor ionului metalic central sub acțiunea cîmpului creat de liganzi. Interpretarea riguroasă a spectrelor în acest domeniu se va putea face prin teoria cîmpului cristalin și teoria cîmpului de liganzi pe baza cărora se pot stabili nivelele energetice ale sistemului considerat.

Cu ajutorul lor se pot stabili numărul benzilor de absorbție, forma și intensitatea lor.

Originea absorbției în domeniul lungimilor de undă mari este cîmpul creat de liganzi, datorită faptului că diferențele de energie între orbitalele d, neechivalente în cîmp cristalin sînt relativ mici (Δ mic).

Cu alte cuvinte numărul benzilor prezente în spectrul de absorbţie al unei combinaţii complexe, în domeniul lungimilor de undă mari, este determinat de numărul nivelelor energetice posibile pentru sistemul respectiv.

La rîndul său numărul unor asemenea nivele va fi determinat de configuraţia electronică a ionului metalic central şi de simetria cîmpului de liganzi.

Deci examinînd diagramele nivelelor de energie ale unui sistem vom putea aprecia numărul benzilor lui de absorbţie în domeniul lungimi de undă mari.

Vom lua în discuţie, configuraţiile d^n ţinînd seama de faptul că pentru o pereche de configuraţie d^n şi d^{10-n} (n=1..4) se obţine aceeaşi diagramă.

Sisteme d^1, d^9

Compuşii Ti^{3+}($1e^-$ d) sînt slab coloraţi spre deosebire de cei ai Ti(IV) (nici un e^- d) care sînt incolori.

Luînd în discuţie cazul cel mai simplu, cel al unui ion d^1 în cîmp octaedric consideräm combinaţia $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Culoarea slabă a acestui compus ca şi a altor combinaţii de Ti^{3+} ($TiCl_3$ violet; TiF_3 violet; $[Ti(H_2O)_6]Br_3$ violet) indică faptul că avem de a face cu nişte absorbţii ce apar din tranziţii d - d interzise.

Unicul electron d al Ti^{3+} va ocupa în stadiu fundamental un orbital T_{2g} (adică unul din orbitalele cu energie joasă (dxy, dxz, dyz).

Dacă acest ion, într-o înconjurare chimică octaedrică $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$; va fi iradiat cu o lumină de frecvenţă ν, egală cu Δ_o/h, un astfel de ion va capta o cuantă de lumină şi o va transforma în energie de excitaţie a electronului de la stadiul $^2T_{2g}$ la cel ^2E_g (unicul electron în unul din cele două orbitale dz^2 sau $dx^2 - y^2$). Tranziţia d - d interzisă care are loc astfel este de energie coborîtă şi corespunde domeniului vizibil al spectrului.

Banda de absorbţie care rezultă din procesul indicat mai sus se află în adevăr în domeniul vizibil şi pentru $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ apare ca în figura ce urmează: Ea de altfel apare în jur de 5000 A^o.

Foarte importante sînt trei caracteristici ale acestei benzi de absorbţie: poziţia sa, intensitatea sa şi lăţimea sa.

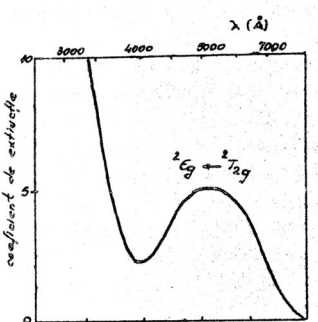


Fig. III.8
Spectrul de absorbţie al $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

In discutarea poziţiei benzilor de absorbţie şi a relaţiei lor cu parametrul de scindare a orbitalelor d, în practică se obişnuieşte să se utilizeze aceleaşi unităţi cm^{-1} sau număr de undă atît pentru frecvenţă cît şi pentru energia de separare.

Ţinînd cont de această convenţie şi revenind la exemplul ales de noi putem observa că spectrul din figură ne relevă că Δ_o în $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ este 20.000 cm^{-1}. Deoarece se ştie că 1 Kcal=350 cm^{-1} acest Δ_o corespunde unei energii de scindare de aprox. 57 Kcal/mol.

Această valoare este în adevăr comparabilă cu valorile obişnuite ale energiilor legăturii chimice.

Trebuie să remarcăm aici că teoria cîmpului cristalin ne dă posibilitatea să calculăm energia de separare între diverse stadii ale electronilor d - din frecvenţa benzilor de absorbţie a spectrelor în vizibil.

In cazul nostru se observă o relaţie simplă: frecvenţa benzii observate este identică cu scindarea orbitalelor d(Δ_o)

In ce priveşte intensitatea acestor benzi de absorbţie în $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ trebuie să notăm că ea este extrem de slabă în comparaţie cu benzile de absorbţie din alte sisteme. Motivul ar fi următorul: electronul d este scos dintr-o orbitală centrosimetrică şi trecut în altă orbitală tot centrosimetrică. Ori toate tranziţiile de acest tip sînt interzise de regulile mecanicii cuantice.

Există un postulat al teoriei cîmpului cristalin care precizează că în ambele stadii - cel fundamental şi cel excitat - electronii ionului metalic ocupă orbitale d perfect pure care nu

au alte interacţii decît cele pur coulombiene cu înconjurarea chimică a ionului. Dacă acest postulat al T.C.C. ar fi corect ar trebui ca intensitatea benzilor de absorbţie apărute prin astfel de tranziţii să fie zero.

Ori în realitate se ştie că premisele teoriei cîmpului cristalin nu sînt suficiente şi că mai intervin liganzii cu structura lor electronică proprie care modifică situaţia.

Ca rezultat putem preciza că intensitatea scăzută a acestor benzi din domeniul vizibil se datoreşte faptului că ele au caracter „interzis", sînt tranziţii d - d ale ionilor metalici ai primei serii de tranziţie.

Lăţimea absorbţiei. Trebuie să remarcăm că banda de absorbţie reală nu constă dintr-un vîrf ascuţit aşezat exact în dreptul unei frecvenţe echivalentă cu Δ_o. Din contră banda reală are o anumită lăţime datorită faptului că excitaţia electronică este însoţită de o serie de excitaţii vibraţionale ce se întind peste un spaţiu de cîteva sute de numere de undă (cm^{-1}).

Si aceasta este un fenomen general observat în spectrele tuturor sistemelor d^n în combinaţiile complexe.

De fapt banda observată în spectrul Ti(III) este formată dintr-un set de benzi suprapuse sau foarte apropiate datorită efectului Jahn - Teller.

O altă cale de a interpreta spectrele de absorbţie ale ionilor complecşi este aşa numita formă diagramatică. In aceste diagrame se trasează variaţia teoretică a nivelelor de energie ale stadiilor spectroscopice de diferite simetrii faţă de tăria cîmpului de liganzi Δ sau $10Dq$.

Diagramele obţinute astfel se numesc diagrame Orgel.

Pentru un ion d^1 termenul fundamental este ^2D (momentul unghiular orbital = 2; spin = 1/2). Acesta se scindează în cîmp octaedric într-un component de simetrie T_{2g} triplu degenerat orbital şi unul E_g dublu degenerat.

In cazul d^1, un caz simplu, este o corespondenţă între stării şi configuraţii deoarece aven un singur electron.

Interpretarea spectrelor d - d pentru un ion d^9 este posibilă prin acelaşi procedeu făcînd apel la formalismul golului, conform căruia o configuraţie d^{10-n} va avea acelaşi comportare în cîmp cristalin ca una d^n cu excepţie unor modificări în semnele termenilor.

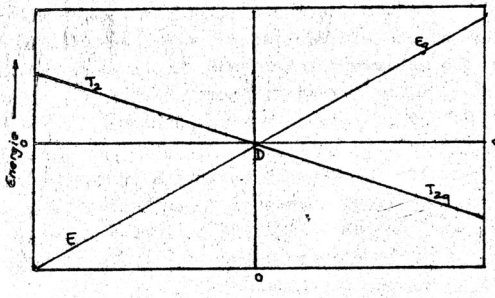


Fig. III.9. Efectul teoretic al tăriei cîmpului cristalin asupra nivelelor de energie a unui ion d^1 în înconjurare octaedrică şi tetraedrică .(Diagrama Orgel)

Conform acestui principiu care e riguros în teoria cîmpului cristalin n goluri în nivelul d pot fi tratate ca n pozitroni. Scindările nivelului d deduse anterior pentru d^1 vor fi cantitativ aceleaşi pentru un pozitron cu accepţia unor inversiuni survenite din faptul că un pozitron va fi mai stabil electrostatic în acele regiuni în care un electron e mai puţin stabil electrostatic şi viceversa.

Un exemplu concret pentru cazul d^9 este ionul de Cu(II) în cîmp octaedric. Avînd în vedere cele arătate mai sus putem spune că în stadiu fundamental pozitronul va ocupa setul E_g din care el va putea fi excitat prin radiaţie cu energie Δ_o spre stadiul T_{2g}.

Experimental s-a găsit că spectrul ionului Cu(II) în soluţie apoasă nu apare o bandă simplă ci mai multe benzi suprapuse datorate distorsiunilor de la octaedru cerute de teorema Jahn - Teller.

Cazul ales poate fi de exemplu $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ care în starea fundamentală ^2E_g are configuraţia $t_{2g}^6 e_g^3$ iar unica stare excitată este $^2T_{2g}$ cu configuraţie $t_{2g}^5 e_g^4$. Toţi complecşii Cu(II) prezintă în această regiune o singură bandă neobişnuit de largă datorită cum spuneam devierii de la simetria octaedrică regulată.Ioni $d^2 - d^8$. Am văzut că pentru cazurile $d^1 - d^9$ există o corespondenţă între configuraţii şi stadii în cîmp octaedric şi tetraedric. Cînd numărul de electroni d este mai mare situaţia este mai puţin clară. De data aceasta trebuie să deosebim două

situaţii în funcţie de tăria cîmpului de liganzi :

- aproximarea cîmp tare în care se presupune că scindarea electrostatică Δ ($10Dq$) este foarte mare în comparaţie cu repulsia interelectronică ;

- aproximarea cîmp slab cînd $10Dq$ este relativ mic.

Aproximarea cîmp tare - spin jos

Intr-un cîmp octaedric să vedem care vor fi stadiile energetice care pot apare din configuraţiile $t_{2g}^{a}\, e_{g}^{b}$ posibile.

Un cation d^2 cu spini paraleli (multiplicitatea $\mathcal{M}=2s+1=3$) cele trei configuraţii posibile dau naştere la 4 stadii ale căror energii se exprimă faţă de cel fundamental :

e_g^2 — $^3A_{2g}$

$e_g^1 t_{2g}^1$ — $\begin{cases} ^3T_{1g} \\ ^3T_{2g} \end{cases}$

t_{2g}^2 — $^3T_{1g}$

Configuraţia $t_{2g}^1\, e_g^1$ dă naştere la două stadii triplet $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$. Acestea se redau mai jos în figură.

Folosind formalismul golului conform căruia o configuraţie $t_{2g}^{a}\, e_g^{b}$ dă naştere la aceleaşi stadii ca şi $t_{2g}^{6-a}\, e_g^{4-b}$ putem arăta că un complex octaedric care are configuraţia d^n are stadiile - configuraţia $t_{2g}^{6-a}\, e_g^{4-b}$. Numai secvenţa energiei lor este inversată.

Un complex octaedric d^8 are deci următoarele stadii :

$t_{2g}^4\, e_g^4$ ($= t_{2g}^2$) — $^3T_{1g}$

$t_{2g}^5\, e_g^3$ ($= t_{2g}^1\, e_g^1$) — $\begin{cases} ^3T_{1g} \\ ^3T_{2g} \end{cases}$

$t_{2g}^6\, e_g^2$ (e_g^2) — $^3A_{2g}$

Acelaş formalism ne arată că stadiile care rezultă dintr-un sistem tetraedric d^n sînt de acelaş tip de simetrie şi aceeaşi secvenţă a energiilor ca şi cele ce iau naştere într-un sistem octaedric d^{10-n}.

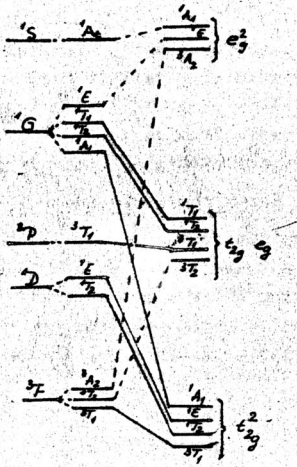


Fig. III.1o. Diagrama de corelaţie care prezintă relaţia între limitele extreme : lipsa cîmpului şi cîmpînă la cîmp intens de simetrie octaedrică

Putem face acum atribuirea benzilor d - d în spectrele de absorbţie ale complecşilor metalelor de tranziţie.
Pentru un ion d^8 energia primei tranziţii spin permise este :

$$^3T_{2g} \longleftarrow {}^3A_{2g}$$

$$^3T_{1g} \longleftarrow {}^3A_{2g}$$

Datorită interacţiilor celor 2 termeni $^3T_{1g}$ (P şi F) în cîmp tare are loc o amestecare a acestora. De aceea, de exemplu, pentru configuraţia d^2 stadiul fundamental în cîmp octaedric este o amestecare a celor două configuraţii : t_{2g}^2 şi $t_{2g}^1 e_g^1$.

Aproximaţia cîmp slab

Aici cîmpul electrostatic al liganzilor este slab faţă de stadiile ionului liber.

Termenul Russel - Saunders cel mai coborît pentru d^2 este ^3F şi în cîmp slab el se scindează în 3 componenţi: $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$ şi $^3A_{2g}$.

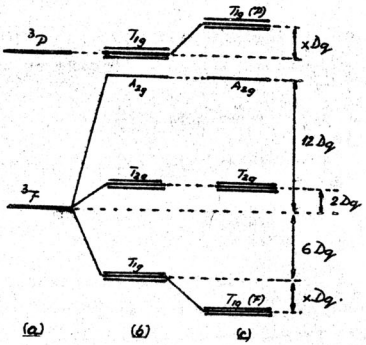


Fig. III.11. O metodă alternativă de ilustrare a amestecării componentelor rezultate din diverşi termeni în cîmp slab pentru configuraţia d^2 .a) Termeni liberi de influenţa cîmpului ; b)cîmp octaedric aplicat fără amestecare; c)Interacţie

Ionul liber d^2 are de asemeni şi un termen de energie mai coborîtă ^3P care diferă de ^3F în ceea ce priveşte momentul său unghiular orbital total. Acest termen nu este scindat de cîmp el dînd un singur stadiu $^3T_{1g}$.

Stadiile $^3T_{1g}(f)$ şi $^3T_{1g}(P)$ avînd aceeaşi simetrie de spin şi orbitală ele se vor amesteca odată cu influenţa cîmpului de liganzi. Stadiul $^3T_{1g}(F)$ este stabilizat iar cel $^3T_{1g}(P)$ va fi în aceeaşi măsură destabilizat aşa cum reese din figura (III.1).

De altfel în cîmp octaedric gradul de amestecare creşte odată cu cu creşterea tăriei cîmpului de liganzi.
Diagrama Orgel pentru astfel de sisteme este :

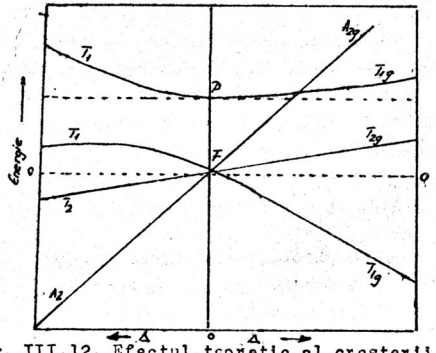


Fig. III.12. Efectul teoretic al creşterii tăriei cîmpului asupra nivelelor de energie pentru ioni d^2-d^8 în cîmp slab octaedric şi tetraedric

Cazul d^2 va fi ilustrat prin spectrul $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Conform teoriei vor apare 3 tranziţii spin permise în vizibil şi UV apropiat

$$\nu_1 \; {}^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$$

$$\nu_2 \; {}^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$$

$$\nu_3 \; {}^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3A_{2g}(F)$$

Experimental cele 3 benzi se află localizate la 17.700 cm^{-1} (5800 Å) ; 25.000 cm^{-1} (4000 Å) şi 38.000 cm^{-1} . Tanabe şi Sugano le atribuie primelor două tranziţii.

Această diagramă a nivelelor de energie se poate utiliza pentru a interpreta spectrele complecşilor octaedrici ai ionilor d^2 (de exemplu spectrul ionului $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Vom aminti mai întîi că aici intervine o regulă de selecţie macano-cuantică care interzice tranziţia între stadii cu multiplicitate de spin diferită. Aceasta înseamnă că în cazul de faţă vor putea avea loc numai trei tranziţii, cele de la stadiul fundamental $^3T_1$ către trei stadii triplet excitate $^3T_2$, $^3A_2$ şi $^3T_1(P)$.

De fapt, tranziţiile spin-interzise, adică acelea între nivele cu multiplicitate de spin diferită, trebuie să aibă loc foarte slab, deoarece interacţiile spin-orbită sînt slabe, (cu cîteva ordine de mărime) .

Studiul experimental al ionului $[V(H_2O)_6]^{3+}$ relevă existenţa a 3 benzi de absorbţie cu energii în jur de 17.000 , 25.000 şi 38.000 cm^{-1}. Utilizînd o diagramă a nivelelor de energie ca cea din figura III.12. , în care separările din stadiile ionilor liberi sînt corectate pentru a corespunde cu cele ale V(III) , găsim că la un Δ_o de 21.500 cm^{-1} ne vom putem aştepta la 3 tranziţii şi anume la 17.300, 25.500 şi 38.600 cm^{-1} în foarte bună concordanţă cu observaţiile experimentale .

Pentru complecşii spin-înalt ai metalelor primei serii de tranziţie în stadiile lor normale de oxidare, nu se atinge totdeauna o concordanţă cantitativă bună de acest fel decît atunci cînd se utilizează o serie de corecţii privind nivelele de energie ale ionului liber.

Urmărind diagrama nivelelor de energie pentru un ion d^8 în cîmp octaedric , vom atrage atenţia asupra stadiilor triplet

cu excepţia stadialui singlet cu energia cea mai coborîtă care provine din stadiul ^1D al ionului liber (Fig.III.13)

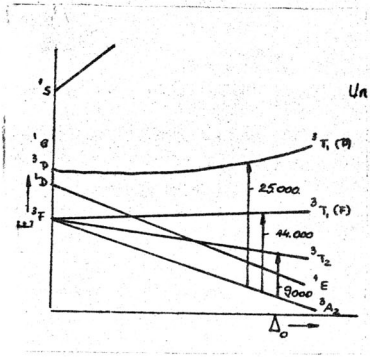


Fig. III.13. Diagrama parţială a nivelelor de energie pentru un ion d^8 în cîmp octaedric , prezentînd doar stadiile triplet şi cel singlet cu energia cea mai joasă.

Acesta a fost inclus pentru a arăta că pentru acest sistem stadiul fundamental va fi totdeauna un triplet de spin indiferent de tăria cîmpului cristalin. Un rezultat în concordanţă cu concluzia de mai sus ce reiese din consideraţiile asupra distribuirii celor 8 electroni în setul celor 5 orbitali d .

Comparînd aranjarea celor 3 componente derivate din stadiul fundamental ^3F pentru cazurile d^2 şi d^8, notăm că un nedel este invers faţă de al doilea. Aceasta este o manifestare a formalismului golului pentru configuraţii d^5-d^{10-2} care este fundamental analog cu exemplul d^1-d^9 examinat înainte.

Diagrame ale niveleler de energie asemănătoare acestora se pot trasa pentru toate sistemele d^n în cîmp tetraedric. (fig. III.14)

Componentele scindării stadiilor Russel-Saunders sînt inverse din punct de vedere al energiei în cazurile simetriei tetraedrice , comparativ cu cea octaedrică.

Mai mult, ca şi în cazul unielectronic, o interacţie pur electrostatică între ionul metalic şi liganzi va produce doar 4/9 din schindarea octaedrică - în cazul celei tetraedrice, ceilalţi factori ca distanţa metal-ligand fiind păstrată constantă.

Diagramele niveleler de energie pot fi utilizate pentru a determina, din benzile spectrale observate, mărimile Δ_o şi Δ_t în complecşi.

De exemplu putem constata în diagramele sistemelor d^2 şi d^8 că vor apare 3 benzi de absorbţie spin-permise ale căror poziţii sînt toate determinate de un parametru Δ_o sau Δ_t .

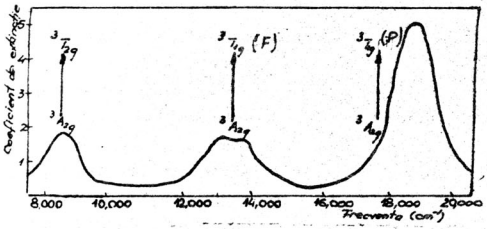


Fig.III.14.. Spectrul de absorbţie al $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ cu atribuirile posibile.

Pentru $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ d^8 se fac atribuirile :

$$^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$$

$$^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}$$

$$^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

Se pot face unele generalizări asupra dependenţei mărimilor valorilor lui Δ de : a) starea de oxidare şi numărul atomic al ionului metalic ; b) simetria nivelului de coordinare ; şi c) natura liganzilor .

Pentru complecşii octaedrici ce conţin ioni metalici cu spin înalt, se poate arăta din datele acumulate pentru un mare număr de sisteme că :

1. valorile parametrului de scindare , Δ_o pentru complecşii prime-serii de tranziţie are valori cuprinse între 7.5oo -12.5oo cm^{-1} pentru ionii bivalenţi şi 14.ooo-25.ooo cm^{-1} pentru ionii trivalenţi.

2. valorile Δ_o pentru complecşii corespunzători ai ioniler metalici în aceeaşi grupă şi cu aceeaşi stare de oxidare cresc cu 3o-5o % plecînd de la prima serie de tranziţie spre a doua şi cu tot atîta cîştig de la a 2^a la a 3^a . Aceasta se poate ilustra prin valorile Δ_o ale complecşilor : $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ şi $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$, care sînt respectiv : 23.ooo ; 34.ooo şi 41.ooo cm^{-1} .

3. Valorile Δ_t găsite experimental sînt cam 4o-5o % din valorile Δ_o pentru complecşii care diferă din punct de vedere

al simetriei de coordinare, în concordanţă cu cele prevăzute pe cale teoretică.

4. Dependenţa valorilor Δ de identitatea liganzilor urmează o ordine regulată cunoscută sub numele de serie spectrochimică.

III.4. Spectre cu transfer de sarcină

Cînd absorbţia radiaţiei provoacă o tranziţie electronică între 2 orbitale moleculare în aşa fel încît una e mai mult localizată pe un atom pe cînd alta e concentrată mai mult pe partenerul său de interacţie - spunem că are loc un transfer de sarcină iar planul absorbţiei faţă de lungimea de undă λ apare ca bandă a spectrului cu transfer de sarcină.

Pentru complecşii metalici se constată adesea apariţia unor benzi cu transfer de sarcină în regiunea UV a spectrului. Ele sînt : mai intense decît benzile d-d şi uneori sînt atît de puternice încît pot să se extindă suficient şi în regiunea vizibilă a spectrului mascînd tranziţiile d-d.

Se cunosc următoarele tipuri de spectre cu transfer de sarcină :

1. Cele în care e^- din OM de legătură (de tip σ) cu caracter preponderent ligand , $(L \longrightarrow M)$ sînt excitaţi spre orbitale T_{2g} sau E_g^M libere preponderent metalice. Primul orbital are un caracter predominant ligand iar ultimul caracter metalic. Acestea vor fi tranziţii cu transfer de sarcină L M

2. In combinaţiile complexe pot apare şi situaţii în care e^- de pe OM π cu caracter preponderent ligand şi ocupate sînt excitaţi pe orbitalele E_g^* , A_{2g}^* sau $T_{1\mu}^*$ ale complexului. Se realizează astfel transferul de sarcină $L \longrightarrow M$ π^*.

3. Tranziţii în care e^- din OM cu caracter metalic sînt excitaţi spre OM π^* libere localizate pe ligand. Pentru interpretarea acestor tranziţii teoria cîmpului cristalin este insuficientă . De aceea se utilizează cu rezultate bune teoria orbitalilor moleculari.

Direcţia transferului de sarcină depinde de energia relativă a OM şi de gradul de ocupare a orbitalilor ligandului şi a orbitalului ionului metalic.

De exemplu unii liganzi(nesaturaţi sau neutri)de tipul Py posedă orbitale π^* de joasă energie ,libere şi capabile să accepte electroni.

Alţi liganzi posedă orbitale π ocupate şi cu energie mare, ca de exemplu : I^- , RO^- . Acestea vor ceda electronii cationului.

Vorbind în general putem aprecia că majoritatea cationilor sînt mai curînd acceptori de electroni .

Cu cît stadiile de oxidare ale metalului sînt mai înalte şi orbitalii liberi ai cationului mai stabili cu atît va fi mai uşoară tranfesrarea e^- de la ligand spre metal (L→M)

In schimb cationii aflaţi în stadii joase de oxidare de la ligand vor da naştere spectrelor ce corespund tranferului M L .

Transfer M ⟶ L .

Cu cît e mai reducător metalul şi mai oxidant ligandul cu atît acest transfer are loc mai uşor şi energia de tranziţie e mai coborîtă.

Astfel în a doua jumătate a primei serii de tranziţie complecşii Cu(I) ,Fe(II) spin jos au benzi cu transfer de sarcină la energii mai joase comparativ cu Ni(II) (ambele cazuri) Co(II) spin înalt şi jos.

In prima jumătate a primei serii de tranziţii unii ioni cu stadii joase de oxidare sînt reducători puternici şi dau în stadii spin înalt combinaţii colerate. Aşa V(II) spin jos este intens colorat cînd reacţionează cu un acceptor de electroni ca dipiridilul.

Majoritatea liganzilor care dau naştere la astfel de tranziţii cu energie coborîtă sînt molecule organice nesaturate.

Un astfel de spectru se întîlneşte la complecşii de Fe(III) şi Cu(II) .

Liganzii care acţionează ca donori sînt anioni anorganici : S^{2-}, O^{2-}, OH^-, Br^-, I^-, N_3^- , SCN^- şi aceşti anioni substituiţi cu grupe alkyl, aryl etc.

Atunci cînd unul din liganzi este diferit de ceilalţi în complex , e^- va fi transferat de la ligandul specific spre metalul central. Aşa de exemplu în complexul $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ unde electronul e transferat de la clor spre Co(III). Tranziţia are loc la 2275 Å . Pot apare schimbări sistematice spre

mai mari atunci cînd se modifică capacitatea reducătoare a liganzilor : $I^- > Br^- > Cl^-$.

In cazul în care toţi liganzii sînt identici nu mai avem motive să presupunem că e^- e transferat de la un anume ligand. Tranziţiile permise aici sînt legate de excitarea unui electron al ligandului (tip π) la un nivel E_g^* de antilegătura cu caracter metalic. Ca exemplu putem da anionii : SO_4^{2-}, ClO_4^-, MnO_4^-, MnO_4^{2-}, la care un electron π al oxigenului este transferat pe un orbital al ionului central.

Spectre proprii liganzilor.

Cînd ligandul este o grupare poliatomică ca SCN^-, se pot observa tranziţii puternice care implică numai orbitalele moleculare ale liganzilor. In acest caz o parte a spectrului nu-şi modifică poziţia prin schimbarea metalului central. De exemplu, pentru ionul SCN^- apare totdeauna o bandă la 30.000-37.000 cm^{-1} şi se consideră că aparţine acestui tip. In general, cu cît ligandul este mai complicat cu atît e mai probabil să apară benzi de acest fel. Se va compara de aceea totdeauna spectrul complexului cu cel al ligandului folosit.

III.5. INFLUENTA LIGANZILOR - SERIA SPECTROCHIMICA

In spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe octaedrice au fost observate unele regularităţi. De exemplu, înlocuirea treptată a I^- cu Br^-, cu Cl^- şi H_2O deplasează benzile spre lungimi de undă din ce în ce mai mici (efect hipsocrom).

Observaţii similare s-au făcut şi pentru alţi liganzi ajungîndu-se la o clasificare a acestora pe baza efectelor spectrelor produse.

Fajans şi Tsuchida au dat seria spectrochimică a liganzilor, adică ordinea în care liganzii determină absorbţii la lungimi de undă din ce în ce mai mici. Acest efect este în mare parte independent de natura atomului central.

$$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < Py < NH_3 < En < CN^-$$

$$\xrightarrow[\lambda \text{ mai mic} \;;\; \Delta \text{ mai mare}]{}$$

Această serie poate fi explicată pe baze T.C.C. şi considerată că apare ca urmare a modificării parametrului de scindare Δ în cîmp cristalin, modificare datorată schimbării liganzilor.

In seria indicată Δ creşte oarecum independent de natura metalului central de la stînga la dreapta.

Trebuie însă să remarcăm că influenţa naturii metalului central se face simţită totuşi.

Dependenţa spectrochimică a benzilor de absorbţie se apreciază de obicei prin mărimea $d(\Delta E) / d(\Delta)$, care dă în acelaşi timp şi o măsură a lărgimii benzilor. Raportul acesta reprezintă dependenţa variaţiei de energie (E = diferenţa energiei stării finale de cea iniţială) de parametrul de scindare. Această dependenţă spectrochimică se poate prevede numai pentru tranziţiile d-d care modifică numărul de e^- de pe t_{2g} şi e_g, deci tranziţii spin permise.

Pentru cazurile în care numărul e^- de pe t_{2g} şi e_g nu se schimbă $d(\Delta E) / d(\Delta) = 0$, benzile sînt înguste şi nu prezintă dependenţă spectrochimică.

In fine la tranziţiile la care se modifică configuraţia deci care au $d(\Delta E) / d(\Delta) \neq 0$, benzile sînt largi şi se supun deplasării spectrochimice.

Si ionii metalici centrali legaţi de acelaşi ligand se pot aranja într-o serie de forma :

Mn(II) < Ni(II) < Co(II) < Fe(II) < V(II) < Fe(III) < Cr(III) < V(III) < Co(III) < Rh(III) < Ru(III) < Pd(IV) < Ir(III) < Re(IV) < Pt(IV)

Δ creşte

S-a observat că Δ creşte odată cu trecerea de la o serie de tranziţie la alta ($3d^n < 4d^n < 5d^n$) şi odată cu creşterea stării de oxidare (II < III < IV).

Mc Clure a stabilit o altă serie spectrochimică bidimensională în care liganzii sînt aranjaţi după efectele σ şi π antiliante.

Se presupune că influenţa pe care o exercită fiecare anion dintr-o înconjurare chimică asupra e$^-$ d poate să fie caracterizată printr-o contribuţie σ antiliantă şi π-antiliantă.

Prin această teorie se studiază şi explică spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe cu o simetrie mai joasă decît cea cubică.

In cazul cînd unul din liganzi este diferit, contribuţiile σ şi π antiliante diferă pe diverse direcţii fapt ce conduce la îndepărtarea parţială a degenerării orbitalelor provocînd scindarea benzilor de absorbţie în spectrul electronic al unei combinaţii complexe.

De exemplu , compusul $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ unde X^- acţionează diferit cu ionul central

La un compus d^6 spin jos cum e Co(III) tranziţiile spin permise sînt :

$$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g} \quad \text{şi} \quad {}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$$

La $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ se observă aceste două benzi ce se atribuie celor două tranziţii de mai sus. Cînd însă o moleculă de NH_3 este înlocuită prin X^- (clor) acesta va avea o interacţie σ mai slabă alături de o interacţie π mai puternică decît a NH_3.

Interacţia π mai puternică a anionului Cl^- va determina creşterea energiei orbitalelor dxy şi dyz iar interacţia σ mai slabă scade energia lui dz^2 . Din aceste motive degenerarea stării triplet e îndepărtată şi ca urmare această stare se scindează în stările E şi A modificînd şi spectrul combinaţiei complexe.

III.6. **Seria nefelauxetică**

Un alt parametru important pentru combinaţiile complexe în afară de Δ este parametrul repulsiei interelectronice . Efectele energetice ale acestei repulsii interelectronice sînt destul de mari şi afectează spectrele în UV şi vizibil .

Delocalizarea orbitalelor e_g şi t_{2g} prin amestecarea lor cu orbitalele liganzilor în urma formării orbitalilor moleculari determină o creştere a caracterului covalent al legăturii şi reduc repulsia între electronii d din ionul metalic din complex faţă de cei din ionul liber.

Deci, pe lîngă tăria cîmpului liganzilor, unii parametri importanţi pentru combinaţiile complexe apar daterită integralelor repulsiilor interelectronice.

Am văzut că Δ a determinat clasificarea liganzilor şi ionilor centrali în seria spectrochimică .

Un alt parametru β determină aranjarea liganzilor în seria nefelauxetică .

β este un raport între un parametru al repulsiei interelectronice (B) pentru complex şi ionul liber

$$\beta = \frac{B_{complex}}{B_{ion\ liber}} \quad ; \quad B_{complex} < B_{ion\ liber}$$

β scade , caracterul covalent creşte

Valoarea lui β este mică în complex decît în ionul liber şi conduce la deplasarea benzilor spre roşu.

Din cele prezentate mai sus, am văzut că energiile de repulsie interelectronice pot fi exprimate prin parametri B, care pot fi obţinuţi din măsurătorile spectroscopice.

Valorile lui B (cm^{-1}) pentru unii ioni gazoşi sînt date în tabelul

Repulsia electronică creşte cu sarcina nucleară şi cu sarcina totală a unui atom dat deoarece cochilia electronilor d se contractă în orice serie de tranziţie

Repulsia $e^- - e^-$ descreşte de la prima la a doua şi a treia serie de tranziţie.

Valorile lui B sînt strîns legate de valorile C ,parametrul adiţional care e definit prin schimbarea multiplicităţii stării excitate de la acea a stadiului fundamental. In mare $C \simeq 4B$. Valorile lui B (şi C) sînt foarte sensibile la vecinătatea liganzilor.

Tabelul . Parametrul B al repulsiei interelectronice ; B (cm^{-1})

d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8
	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
	76e	83e	96e	1e6e	97e	1e8e
V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}		
86e	1e2e	114e	1e9e	11ee		
		Mn^{4+}	Fe^{4+}			
		1e6e	115e			
	d^6		Co^{3+}	Rh^{3+}	Ir^{3+}	
			11ee	72e	66e	

Formarea legăturii metal-ligand deci, cuprinde un transfer de electroni la orbitalii ns şi np ai metalului.

Ca un rezultat al penetraţiei acestor orbitali în cochilia electronilor (n-1)d covalenţa s-p va altera energia orbitalelor d, independent de simetria cîmpului de liganzi, descrescînd sarcina nucleară efectivă a electronilor d.

Electronii d vor fi atunci îndepărtaţi de nucleu şi energia de repulsie electronică va scade. Delocalizarea electronilor d va descreşte repulsia interelectronică . Aceasta pare a fi factorul major ce afectează pe β .

Tabelul . Valoarea lui B (cm^{-1}) la ionii gazeşi în complecşii octaedrici (după Jorgensen)

Liganzi		Cr(III)	Co(III)	Ni(II)	Rh(III)	Ir(III)
ioni gazeşi	(nici unul)	1e2e	11ee	1e8e	72e	66e
F^-	(6F)	82e	..	96e	..	..
H_2O	(6O)	725	67e	94e	53e	..
amoniac	(6N)	65e	615	89e	43e	..
En	(6N)	62e	59e	85e	42e	..
oxalat	(6O)	62e	54e	..	..	..
Cl^-	(6Cl)	51e	..	76e	35e	3ee
cianură	(6C)	53e	46e	..	..	..

Din descreşterea valorilor lui B atunci cînd un ion complex se compară cu un ion gazos, se poate construi o serie a liganzilor numită seria nefelauxetică, care, s-a presupus că reflectă îndepărtarea electronului de nucleu odată cu creşterea caracterului covalent în legătura unui cation dat. Seria nefelauxetică a liganzilor dată de Jørgensen este :

$$I^- > Br^- > SCN^- > CN^- > Cl^- > OH^- > NCS^- > NH_3 > RCO_2^- > H_2O > F^-$$

B creşte

Covalenţa scade

Aceasta este o serie complet diferită de cea spectrochimică.

Ea pare să reflecte polarizabilitatea liganzilor cu care se poate corela covalenţa mult mai bine decît în scara spectrochimică care prin comparaţie apare suprasensibilă la legăturile π . Aceste serii spectroscopice de altfel atestă diferitele proprietăţi ale cîmpului de liganzi.

Scăderea parametrului B (şi C) pentru un ligand dat este dependentă şi de cation în ordinea :

$$Mn^{2+} < V^{2+} < Ni^{2+} < Mo^{3+} < Re^{4+} < Cr^{3+} < Fe^{3+} < Os^{4+} < Ir^{3+} < Ru^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Pt^{4+}$$

scade B

creşte covalenţa

Această ordine reflectă de altfel o creştere în uşurinţa de defermare a norului electronilor d.

Este interesant că ionul Mn^{2+} este mai puţin covalent decît alţi cationi.

Seriile nefelauxetice reflectă tendinţa liganzilor de a forma legături covalente în combinaţiile complexe.

In concluzie putem preciza faptul că parametrul β poate servi ca măsură a caracterului covalent al legăturii metal-ligand.

In complecşii cu caracter covalent redus $\beta \sim 1$ iar în cele covalente tipice $\beta < 1$.

Structura electronică a complecşilor Fe(II)

Stadiul fundamental pentru configuraţia d^6 este ^5D.

Acesta este unicul stadiu quintet, cele mai înalte stadii fiind tripleţi şi singleţi.

Deci în cîmp de liganzi octaedric slab, stadiul fundamental este $^5T_{2g}$ şi unicul stadiu excitat cu aceeaşi multiplicitate de spin este stadiul ^5E_g, de asemeni originar din ^5D.

In cîmpuri suficient de puternice, este posibil ca un stadiu singlet ce provine din unul din stadiile excitate ale ionului liber să-şi micşoreze energia suficient pentru a deveni un stadiu fundamental.

Aceste caracteristici ale diagramei nivelelor de energie se indică în figura III.15 .

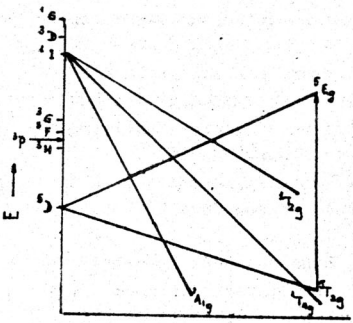


Figura III.15 Diagrama nivelelor de energie, simplificată pentru un ion d^6, în cîmp de liganzi octaedric

Schema va fi valabilă şi pentru Co(III) un alt ion d^6.

Pentru Fe(II) se cer liganzi suficient de puternici pentru a cauza cuplarea spinilor.

Practic toţi complecşii Fe(II) sînt spin înalt şi doar cîţiva sînt spin jos şi diamagnetici şi anume: $[Fe(CN)_6]^{4-}$ şi $[Fe(CNR)_6]^{2+}$ şi $Fe(p.\ n)_3^{2+}$.

Spectrele complecşilor cu spin înalt constau dintr-o singură tranziţie: $^5T_{2g} \longrightarrow {}^5E_g$, care în aquaion apare de aproximativ 1000 $m\mu$. O parte a benzii de absorbţie pătrunde în partea vizibilă şi în roşu, cauzînd astfel o coloraţie caracteristică foarte palidă pentru $[Fe(H_2O)_3]^{2+}$. Această bandă de absorbţie este de fapt un dublet. Acest dublet se datoreşte poate unui efect Jahn-Teller în stadiul ^5E_g, dar mai sînt posibile şi alte explicaţii.

Configuraţii electronice a complecşilor Co(III).

Ionul liber Co(III), d^6, are calitativ aceeaşi diagramă a nivelelor de energie ca şi Fe(II). Totuşi la Co(III) stadiul $^1A_{1g}$ originar din unul din stadiile singlet de înaltă energie al ionului liber cade repede şi întretaie stadiul $^5T_{2g}$ chiar la o valoare foarte mică a lui . De aceea toţi complecşii Co(III) cunoscuţi, incluzînd $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ şi $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, au stadii fundamentale diamagnetice cu o excepţie , $[CoF_6]^{3-}$ care este paramagnetic şi cu 4 electroni necuplaţi.

Spectrul de absorbţie în vizibil al complecşilor Co(II) va consta din tranziţiile de la stadiul fundamental $^1A_{1g}$ către alte stadii singlet.

Deşi întregul model al nivelelor de energie pentru Co(III) nu se cunoaşte în detaliu, cele două benzi de absorbţie care se găsesc în spectrele vizibile ale complecşilor Co(III) octaedrici regulaţi reprezintă tranziţiile spre stadiile superioare $^1T_{1g}$ şi $^1T_{2g}$.

In complecşii de tip $[CoA_nB_2]$ care pot exista în ambele forme , cis şi trans , există unele caracteristici spectrale sigure care pot fi utilizate pentru determinarea configuraţiilor cis şi trans aşa cum reiese din figura III.16.

Pentru un complex al Co(III) octaedru regulat , ca de exemplu $[Co(En)_3]^{3+}$ diagrama nivelelor de energie trebuie să fie ca în figura III.17.

Conform diagramei vor apare două benzi de absorbţie în vizibil la aproximativ 2o.ooo şi aproximativ 28.ooo cm^{-1} .

Cînd doi din cei şase liganzi sînt înlocuiţi de alţii diferiţi, scăderea simetriei octaedrice cauzează scindarea a două stadii superioare.

Teoria arată că dacă stadiul $^1T_{2g}$ nu este scindat în mod observabil , scindarea termenului $^1T_{1g}$ trebuie să fie de două ori mai mare la compusul trans, comparativ cu cea a compusului cis.

Aceste rezultate sînt indicate în figura III.17. a şi c.

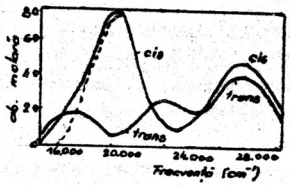


Figura III.16. Spectrul cîmp cristalin al cis şi trans $[Co(En)_2F_2]^+$. Linia punctată arată unde ar fi trebuit să apară partea de joasă frecvenţă a benzii $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ pentru izomerul cis dacă banda ar fi fost complet simetrică. Asimetria se datoreşte uşoarei scindări a stadiului $^1T_{1g}$

Deoarece izomerul cis nu are centru de simetrie se poate anticipa ideea că va apare o oarecare diferenţă între intensităţile de absorbţie în cei doi izomeri cis-trans, cel

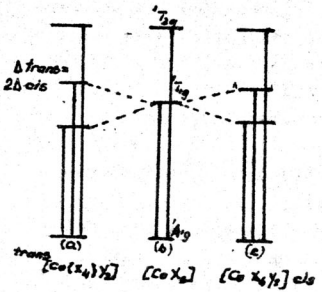


Figura III.17 Reprezentarea diagramatică (nu la scală) a nivelelor de energie cuprinse în tranziţiile responsabile pentru benzile de absorbţie observate în complecşii octaedrici ai Co(III).

In centru (b) sînt nivelele pentru un complex $[CoX_6]^{3-}$ In (a) şi (c) scindările cauzate de înlocuirea a doi liganzi X cu doi liganzi Y

cu cea mai mare intensitate fiind izomeral cis. Acest lucru apare clar din spectrele trasate în figura III.16.ce redă spectrul pentru $[Co(En)_2F_2]^+$.

Studii sistematice au arătat că atunci cînd liganzii A şi B ce se află în complecşii de tipurile $[CoA_4B_2]$ şi $[CoA_3B_3]$ şi care de asemeni formează izomeri cis şi trans diferă prin poziţia lor în seria spectrochimică , vor apărea comportări asemănătoare.

Astfel spectrele în UV-vizibil devin un criteriu pentru stabilirea izomerilor cis şi trans în complecşii Co(III).

Configuraţii electronice a complecşilor Ni(II)

Ni(II) formează un mare număr de complecşi cu principalele structuri : octaedric, tetraedric sau planpătrat.

Numărul de coordinaţie maxim al Ni(II) este 6 . Un număr considerabil de liganzi, în special amine, înlocuiesc una sau toate moleculele de apă din $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ dînd : trans $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$, $[Ni(en)_3SO_4]$ etc.

Astfel de amine complexe au culori albastre sau purpurii , caracteristice, în contrast cu coloraţia verde a $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Aceasta se datoreşte deplasărilor benzii de absorbţie atunci cînd liganzii sînt înlocuiţi cu alţii care se află spre capătul mai puternic al seriei spectrochimice.

Aceasta se vede din figura III.19. unde se prezintă spectrele pentru $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ şi $[Ni(En)_3]^{2+}$.

Aceste spectre se pot foarte uşor interpreta prin folosirea diagramei nivelelor de energie de la pag.83 (figura III-13) pentru un ion d^8 . Din figură se observă că ne vom putea aştepta la 3 benzi de absorbţie în fiecare spectru .

Atribuirea lor se dă în tabelul III. .

Scindarea benzii mediane în spectrul $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ este datorată cuplării spin-orbită care amestecă stadiile $^3T_{1g}(F)$ şi ^1E_g , care sînt foarte apropiate ca energie la valoarea Δ_o caracteristică liganzilor H_2O , pe cînd în cîmpul mai puternic a, 3 En, sînt atît de depărtaţi încît nu mai poate apare amestecarea lor.

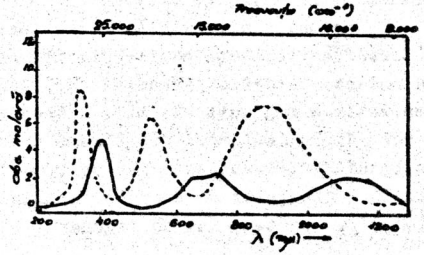


Figura III.18.
Spectrele de absorbție ale :
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$: (———)
$[Ni(En)_3]^{2+}$: (- - -)

Tabelul III.. Spectre ale complecșilor octaedrici ai Ni(II)

Tranziția	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$[Ni(En)_3]^{2+}$
$^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$	9000 cm^{-1}	11.000 cm^{-1}
$^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$	14000 cm^{-1}	18.500 cm^{-1}
$^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$	25000 cm^{-1}	30.000 cm^{-1}

La Ni(II) se cunosc mai multe clase de complecşi tetraedrici, ca de exemplu : $[NiX_4]^{2-}$; $[NiL_3X]^{+}$; $[NiL_2X_2]$ $[Ni(L-L)_2]$ unde X = halogen , L un ligand neutru ca NH_3, fosfine, arsine , L-L un ion monovalent negativ ca salicilaldiminat.

Există mai multe caracteristici ce permit identificarea complecşilor tetraedrici ai Ni(II) :

In primul rînd, există o caracteristică ale spectrelor lor. Practic, toţi complecşii tetraedrici au culoare albastră intens, datorită prezenţei unei benzi de absorbţie în partea roşie a regiunii vizibile . Aceasta se poate vedea în spectrul $[Ni(Ph_3AsO)_2Br_2]$ din figura III.2o.. Mai există o a doua bandă de absorbţie în jur de 7ooo-8ooo cm^{-1}. O diagramă simplă a nivelelor de energie în cîmp tetraedric pentru un ion d^8 se poate vedea în figura .

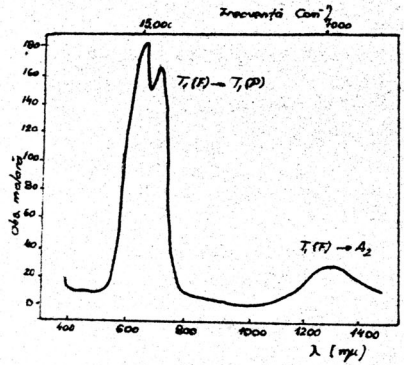


Figura III. 19
Spectrul de absorbţie vizibil
pentru un complex tipic tetraedric de Ni(II): $[Ni(Ph_3AsO)_2Br_2]$

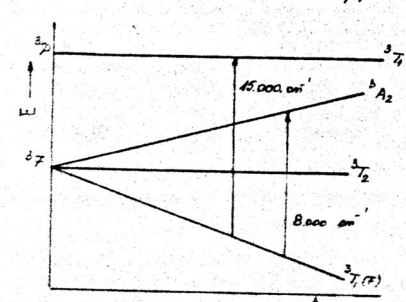


Figura III. 2o.
Diagrama ce prezintă nivelele triplet pentru un ion d^8 (Ni(II)) într-un cîmp tetraedric

Apariţia ocazională a culorii verzi sau roşii într-un complex tetraedric de Ni(II) se atribuie unei absorbţii cu transfer de sarcină cu o coadă spre regiunea vizibilă din UV. Acestea s-aă observat în complecşii ce au coordinaţi ioni I^-, Br^- . Scindarea benzii vizibile este cauzată de cuplarea spin-orbită care ucă degenerarea stadiului $T_1(P)$.

A doua caracteristică a spectrelor complecşilor tetraedrici ai Ni(II) este relativ marea intensitate a benzilor de absorbţie.

Dacă complecşii octaedrici au absorbţii molare între 1-le, cei tetraedrici au aprox. 2ee pentru banda vizibilă.

Ultima caracteristică care se distinge la complecşii tetraedrici ai Ni(II) este apariţia unor foarte mari contribuţii orbitale la momentele lor magnetice. Un sistem d^8 într-un cîmp tetraedric trebuie să aibă 2 electroni necuplaţi, oricît de tare este cîmpul.

Este important că ionii d^8 au o pronunţată tendinţă de a forma complecşi plan-pătraţi. Aceasta înseamnă că deşi uneori nu sînt favorabile unele mici distorsiuni tetragonale ale octaedrului, eliminarea totală a 2 liganzi trans pentru a lăsa un complex plan-pătrat este adesea favorabilă, depinzînd de proprietăţile liganzilor.

S-a observat că tendinţa de a forma complecşi plan-pătraţi este mai accentuată la Pd(II) sau Pt(II) decît la Ni(II). De exemplu complecşii de forma $[MX_n]^{2-}$, unde X = halogen sînt plan-pătraţi la Pt(II) şi Pd(II) dar tetraedrici la Ni(II).

Pentru a explica de ce un complex cu numai 4 legături metal-ligand este mai stabil decît unul cu 6 legături , trebuie să privim unii factori care apar în acestea din urmă şi nu în cei octaedrici şi care contribuie la stabilizarea lor. Cei mai importanţi sînt următorii :

1) Tăria legăturii σ crescută în complecşii plani. In ambele cazuri de complecşi octaedrici şi plan-pătraţi orbitala dx^2-y^2 sau mai exact orbitala moleculară care are caracter major dx^2-y^2 , este puternic de antilegătură faţă de cei 4 liganzi din planul xy .

In complecşii plani , acest orbital este liber, motiv pentru care apare o creştere a tăriei legăturii σ care contribuie la stabilitatea compusului tetra coordinat ; deşi această contribuţie poate să fie uneori diminuată prin energia de cuplare plecînd de la configuraţiile : $dz^2_1\ dx^2-y^2_1$ la $dz^2_2\ dx^2-y^2$.

In plus orbitala dz^2 care nu este utilizată pentru formarea legăturilor în direcţia axei z , poate să fie hibridizată cu o orbitală s pentru a da o contribuţie mai mare la legătura σ în plan , pe cînd perechea de electroni de nelegătură ocupă orbitala hibridă care este concentrată în principal de-asupra şi sub planul molecular.

2). Cu ajutorul orbitalelor dxz, dyz şi pz , se poate stabili un grad mai mare de interacţii π metal-ligand în afara planului în complecşii plani faţă de cei octaedrici. Acest factor este cunoscut şi foarte important pentru elementele mai grele, datorită abilităţii orbitalelor lor de a se extinde mai mult pentru a se suprapune mai bine cu orbitalii π liganzi .

In cazul Ni(II) s-a găsit în multe cazuri că legăturile metal-ligand în complecşii plani sînt cu o,15-o,2o Å mai scurte decît cele din complecşii octaedrici comparabili , în acord cu această presupunere.

IV. IZOMERIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Din datele oferite de istoria chimiei se cunoaște faptul că descoperirea și studierea fenomenului de izomerie a stimulat și dezvoltarea teoriilor chimice.

Din chimia organică se cunoaște că teoria structurii și stereochimia s-au dezvoltat pe baza datelor oferite de izomerie.

In domeniul combinațiilor complexe, studiul izomeriei a jucat și joacă un rol însemnat.

Combinațiile complexe izomere au aceeași compoziție chimică, dar structuri diferite. Deosebirea de structură este menținută de cele mai multe ori și în soluție, dovadă a faptului că fenomenul de izomerie nu se referă numai la forme cristaline diferite ale aceleiași substanțe ci că deosebirile sînt mai profunde.

In cazul combinațiilor complexe se cunosc mai multe tipuri de izomerii dintre care unele proprii numai lor.

Izomeria în general se întîlnește în cazul complecșilor stabili din punct de vedere cinetic, compușii labili putîndu-se ușor rearanja vor conduce de obicei la formarea izomerului mai stabil.

La complecși vom întîlni deci: izomerie geometrică ; izomerie optică ; izomerie de legătură sau structurală dar și izomerie de coordinare ; polimerie de coordinare ; izomerie de hidratare (solvatare) ; izomerie de ionizare.

IV. 1. Izomerie de coordinare

Acest tip de izomerie se întîlnește în cazul combinațiilor formate din cel puțin doi ioni complecși, deci cînd și anionul și cationul sînt complecși și este determinată de repartizarea neuniformă a liganzilor în cele două sfere de coordinare

Ca exemple putem cita :

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ și $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

$[Cr(NH_3)_6][Cr(NCS)_6]$; $[Cr(NH_3)_4(NCS)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$; $[Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4]$

Din exemplele date se poate observa că acest tip de izomerie apare pentru: a) doi generatori de complecși diferiți;

b) doi generatori identici sau c) un metal aflat în două stări de oxidare diferite.

Structura izomerilor de acest fel se poate stabili pe baza procedeului de preparare dar şi prin studiul reacţiilor de dublu schimb pe care le dau cu anumiţi reactivi.

Pentru prima pereche de izomeri citată se poate arăta sinteza lor:

$$[Co(NH_3)_6]X_3 + R_3[Cr(CN)_6] \rightarrow [Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6] + 3RX$$

sau

$$[Cr(NH_3)_6]X_3 + R_3[Co(CN)_6] \rightarrow [Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6] + 3RX$$

La acest tip de izomeri de coordinare adeseori se constată diferenţe de coloraţie fapt ce poate da indicaţii cu privire la structura compuşilor respectivi.

Acest criteriu nu este totuşi utilizat din cauză că în stare solidă culoarea compuşilor nu este formată aditiv din coloraţiile ionilor complecşi componenţi.

El poate fi combinat cu alte metode de cercetare pentru a conduce la concluzii corecte.

Un tip special de izomerie de coordinare se poate întîlni la combinaţii complexe binucleare determinată de aranjarea diferită a liganzilor de exemplu: $[Co_2(NH_3)_6Cl_2(OH)_2]SO_4$

$$\left[(NH_3)_4Co \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} Co(NH_3)_2Cl_2\right]SO_4$$

cu

$$\left[(NH_3)_3ClCo \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} Co(NH_3)_3Cl\right]SO_4$$

IV.2. Polimeria de coordinare

Complecşii, polimeri de coordinare se deosebesc între ei nu numai prin modul diferit de repartizare al liganzilor în sferele de coordinare ci şi prin masa lor moleculară; o combinaţie fiind polimerul celeilalte.

Ca exemplu se pot da :

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ cunoscut sub următoarele modificaţii :

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]_n$ n = 1 cu izomeri geometrici cis, trans

n = 2 dimer $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ şi

$[Pt(NH_3)_3Cl][PtNH_3Cl_3]$

n = 3 trimer: $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$ $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$

IV.3. Izomeria de ionizare

Este cazul combinaţiilor complexe care au aceeaşi compoziţie dar care au proprietatea de a forma ioni diferiţi în soluţie. De exemplu combinaţiile: $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ şi $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ care în soluţie apoasă pun în libertate ioni SO_4^{2-} şi Br^- pe lîngă ionul complex ca atare. La fel şi în cazurile :

$[CoEn_2(NCS)_2]Cl$ şi $[CoEn_2(NCS)Cl]NCS$

$[Pt(NH_3)_3Br]NO_2$ şi $[Pt(NH_3)_3NO_2]Br$

III.3. Izomeria de hidratare (solvatare)

Aceşti izomeri se deosebesc prin modul de legare al moleculelor de apă care intră în compoziţia lor. Clasic este exemplul: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ care are trei modificaţii : $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2H_2O$ şi $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Aceşti compuşi au proprietăţi fizice şi chimice diferite.

In ceeace priveşte funcţia sa, apa suplimentară se deosebeşte net de cea coordinată în jurul atomului central.

Indepărtarea din complex a unei molecule de apă coordinată va provoca schimbarea radicală a proprietăţilor complexului : sarcina complexului, culoare, izomerie diferită etc.

Cermeev şi Rubinstein semnalează un caz de izomerie de acelaş fel pentru Py care joacă rolul moleculelor de apă : Compusul $[PtEnCl_4]$ tratat în condiţii energice cu Py dă naştere la $[PtEnPy_2Cl_2]Cl_2$. Din soluţia ei se separă însă şi $[PtEnCl_4] \cdot 2Py$; cele două molecule de Py putînd fi uşor îndepărtate (chiar prin spălare)în ultimul caz.

IV.4.Izomeria geometrică

Combinaţiile complexe care sînt izomeri geometrici sînt caracterizate prin faptul că au aceeaşi formulă empirică , aceeaşi atomi donori coordinaţi la ionul central, dar au deosebiri legate de distribuţia spaţială a liganzilor în prima sferă (cea de coordinaţie) a complexului.

Prepararea unor izomeri geometrici pentru compleşi de tipul $[Ma_4b_2]$ a fost utilizată de Wemer pentru a le atribui acestora o configuraţie octaedrică. Tot Wemer a pus în evidenţă

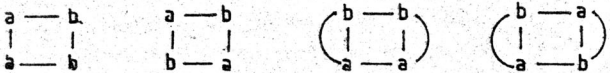
izomeria cis - trans la combinaţiile complexe ale Pt(II) de forma $[Pt\ A_2X_2]$ cărora le-a atribuit configuraţia plan-pătrată.

Un asemenea tip de izomerie se întîlneşte la complecşii cu numărul de coordinaţie 6, 4 la combinaţiile complexe polinucleare.

IV.4.a. Complecşi cu numărul de coordinaţie 4 :

Dintre aceştia, complecşii de forma $[Ma_2b_2]$ şi $[M(ab)_2]$ - unde a şi b sînt liganzi monodentaţi iar ab un ligand bidentat nesimetric - sînt unele dintre cele mai ilustrative exemple de izomerie geometrică.

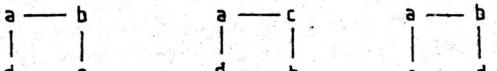
Configuraţia plan pătrată a acestor combinaţii face posibilă atribuirea următoarelor structuri:



Ca exemple concrete de asemenea configuraţii putem da: $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$; $[PtPy_2(NH_3)_2]^{2+}$; $[PtPy_2Cl_2]$ din prima categorie şi :

$[Pt(OCO\ CH_2NH_2)_2]$(glicocol) şi $[Pt(S_2O_3)_2]^{2-}$ din a doua categorie.

Dacă diversitatea liganzilor creşte, creşte şi numărul izomerilor posibili. Pentru o combinaţie de tipul [Mabcd], cu toţi liganzii diferiţi sînt posibili în configuraţia plan - pătrată, trei izomeri geometrici:



Cernăaev a reuşit să izoleze trei modificaţii izomere pentru combinaţia $[Pt(NH_2OH)(Py)NH_3(NO_2)]^+$ iar Gelman pentru $[PtPyNH_3ClI]$ şi alţii.

IV.4.b. Complecşi cu numărul de coordinaţie 6

Liganzi mono şi bidentaţi. Acest tip de izomerie se poate întîlni mai frecvent la tetramine, pentamine şi hexamine.

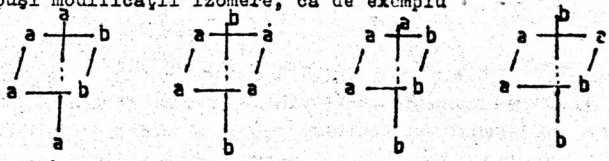
Aceşti complecşi vor fi de forma generală:

$[Ma_nb_{6-n}]$ unde $n = 2, 3, 4$

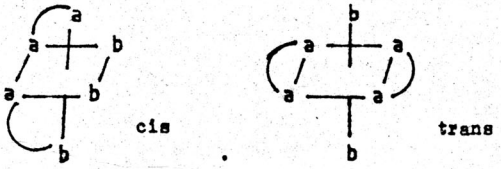
deci:

$[Ma_2b_4]$ a,b monodentaţi.
$[Ma_3b_3]$ a = amină, b = radical acid, sau
$[Ma_4b_2]$ o moleculă neutră

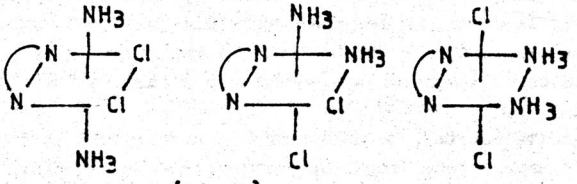
Modelul octaedric permite pentru aceste categorii de compuşi modificaţii izomere, ca de exemplu :



Ca exemple concrete putem da :
$[Co(NH_3)_4Cl_2]X$; $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$; $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, etc.
Interesant de remarcat ar fi faptul că, pentru compuşii de felul $M[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ se cunoaşte numai o singură modificaţie.
Pentru complecşii de tipul $[Ma_3b_3]$ putem exemplifica :
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$; $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$; $[Pt(NH_3)_3Br_3]^+$ etc.
Luînd în discuţie complecşii cu liganzi bidentaţi, se poate aprecia posibilitatea obţinerii structurilor :



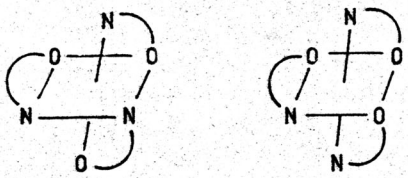
De exemplu: $[CoEn_2Cl_2]X$; $[CoEn_2(NH_3)_2]X_3$; etc.
Pentru $[CoEn(NH_3)_2Cl_2]X$ se pot scrie structurile :



Din categoria $[M(ab)_3]$ putem cita complecşii cu aminoacizii:

Gl = $CH_2(NH_2)COOH$

De exemplu pentru : $[Co\ Cl_3]$ se pot scrie configuraţiile :

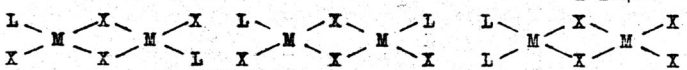


Se cunosc izomerii geometrici şi pentru combinaţiile complexe cu liganzi tri şi tetradentaţi şi chiar pentadentaţi. Numărul lor este mare din punct de vedere al structurii. In practică au fost preparaţi doar parţial. In acest caz apariţia izomeriei se datoreşte mai ales structurii stereochimiei ligan-zilor.

Liganzii cu flexibilitate pot permite apariţia izomeriei geometrice.

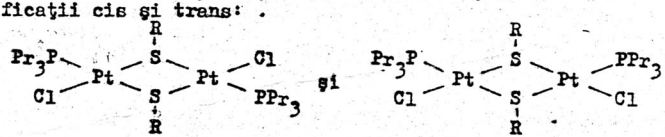
IV.4.c. Complecşi polinucleari

Dintre complecşii binucleari care pot prezenta izomerie geometrică sînt cei care aparţin tipului general: $[M_2L_2X_4]$



I II III

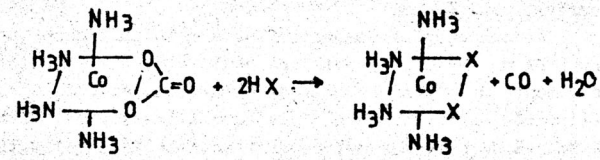
Ca exemple: $[Pt_2(PPr_3)_2Cl_4]$; $[Pt_2(SR)_2(PPr_3)_2Cl_2]$ are două modificaţii cis şi trans: .



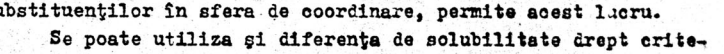
Nu se cunosc metode generale pentru prepararea izomerilor geometrici. In obţinerea lor apar unele dificultăţi datorită faptului că în reacţiile de obţinere pot interveni rearanjări moleculare care în general vor conduce la separarea izomerului mai stabil.

Cu toate acestea, un mare număr de cercetători au încercat elaborarea unor metode destul de avantajoase. De exemplu, ţinînd cont de faptul că liganzii bidentaţi ocupă poziţii cis, s-a încercat utilizarea lor la determinarea configuraţiei compuşilor şi la prepararea unor complecşi de configuraţie cunoscută.

Se consideră că în principiu este posibil să se obţină o configuraţie cis prin înlocuirea în condiţii blînde a unui ligand bidentat cu doi liganzi monodentaţi:



Tot pentru a obţine complecşi cis se pot folosi combinaţii binucleare cu două punţi:



Efectul trans al liganzilor a fost mult utilizat pentru sinteza izomerilor geometrici. Efectul diferit de orientare al substituenţilor în sfera de coordinare, permite acest lucru.

Se poate utiliza şi diferenţa de solubilitate drept criteriu de separare.

O metodă eficientă o constituie cromatografia atît cea pe coloană cît şi cea în strat subţire. Principiul acestei metode se bazează pe adsorbţia preferenţială a modificaţiilor izomere, determinată de polaritatea lor diferită. Izomerul cis de polaritate mare, este adsorbit în general mai puternic, în timp ce izomerul trans de polaritate mai mică sau nepolar, este adsorbit mult mai puţin sau chiar deloc.

Dacă se alege convenabil o anumită coloană cromatografică şi apoi se eluează, izomerul trans este îndepărtat prin eluare, primul. Metoda se aplică la combinaţii complexe stabile.

Astfel, au separat izomerii unui mare număr de complecşi, King şi Walters : $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$.

O problemă dificilă dar extrem de interesantă, este atribuirea configuraţiei geometrice, combinaţiilor complexe izomere cis - trans.

Astăzi se cunosc metode chimice dar şi un număr de metode fizico-chimice care se utilizează cu rezultate bune.

IV.4.d. Atribuirea configuraţiei izomerilor geometrici

Prima etapă este bazată pe folosirea metodelor chimice în acest scop. In această primă etapă, un rol deosebit îl joacă lucrările lui Werner.

A doua etapă se caracterizează prin utilizarea unei palete largi de metode fizico-chimice: analiza de raze X, determinarea de momente de dipol, spectre de absorbţie, etc.
Utilizarea metodelor chimice în scopul acesta, este limitată de faptul că de cele mai multe ori reacţiile de substituţie au loc cu modificări structurale, ceea ce îngreuiază interpretarea corectă a rezultatelor. Le Pt(II) reacţiile de substituţie au loc cu menţinerea configuraţiei. De aceea, cu acest metal s-au făcut multe determinări.

Principiul că liganzii bidentaţi ocupă poziţii alăturate - cis - a fost folosit pentru atribuirea configuraţiei cis.
De exemplu pentru: $NH_4[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]$

In practică se înlocuiesc doar două grupe NH_3, cele aflate în poziţia trans faţă de SO_3.

Reacţia Kurnakov şi reacţia cu tiosulfat se aplică combinaţiilor Pt(II) de tip diacidodiamine.

cis- $[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 4Thio \rightarrow [Pt(Thio)_4]Cl_2 + 2NH_3$

trans- $[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2Thio \rightarrow [Pt(Thio)_2(NH_3)_2]Cl_2$

aici produşii de reacţie sînt diferiţi.

La fel se petrec reacţiile cu ionul $S_2O_3^{2-}$.

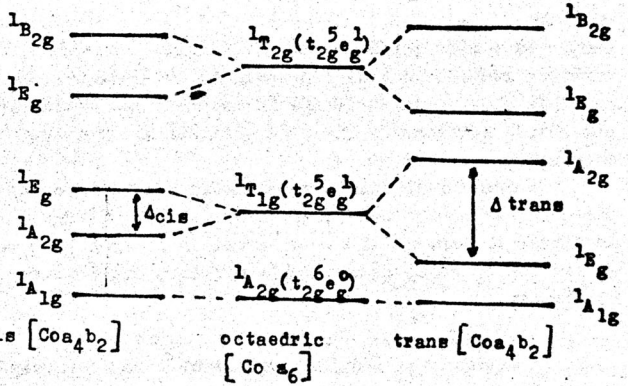
IV.4.e. Spectre electronice

Spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe în domeniul vizibil şi ultraviolet, au fost folosite la atribuirea configuraţiei izomerilor geometrici.

Teoria cîmpului cristalin, a permis interpretarea riguroasă a acestor spectre şi prevederea unor diferenţe în spectrele izomerilor geometrici.

Pentru un ion metalic de configuraţie dată, termenii care apar, depind de simetria şi tăria cîmpului creat de liganzi.

Pentru $[Co(a_4b_2)]$ - spin jos, se poate da schema :



Pentru ambele modificaţii termenii sînt aceiaşi deci vor fi posibile aceleaşi tranziţii. Putem prevede apariţia aceluiaş număr de benzi pentru ambii izomeri. Dar schema arată clar că la scindarea termenului $^1T_{2g}$ nu sînt diferenţe; la $^1T_{1g}$ însă se observă clar că

$$\Delta E \text{ cis} < \Delta E \text{ trans} \quad ; \quad \Delta E \text{ trans} = 2\Delta E \text{ cis}$$

Efectul scindării fiind diferit pentru cele două modificaţii se poate face distincţie între izomeri.

Mărimea acestor scindări depinde de poziţia liganzilor a, b în seria spectrochimică.

Dacă cei 2 a şi b sînt depărtaţi în seria Fajans - Tsuchida vor apare diferenţe apreciabile ale scindării.

Pentru modificaţia cis cele două tranziţii $^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ şi $^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$ au energii apropiate, în spectru va apare o lărgire a benzii; la izomerii trans apar două benzi distincte căci benzile atribuite celor două tranziţii nu se mai pot confunda. De exemplu pentru combinaţia cis - trans $[CoEn_2Cl_2]Cl$ liganzii a şi b sînt Cl^- şi N destul de depărtaţi în seria spectrochimică. In acest caz scindarea ΔE trans e mare şi apar în spectru două benzi pe cînd la izomerul cis apare o singură bandă :

cis : $18{,}9 \cdot 10^3 cm^{-1}$

trans : $16{,}2 \cdot 10^3 cm^{-1}$ $\quad 22{,}10^3 cm^{-1}$

Pentru complecşii $[Ma_3b_3]$ pot fi utilizate spectrele de absorbţie în UV-Vizibil pentru punerea în evidenţă a izomerilor

geometrici pentru că : izomerul 1, 2, 3 are simetrie cubică pentru care sînt posibile două tranziţii; izomerul 1, 2, 6 are simetrie rombică la care sînt puse în evidenţă 6 tranziţii.

Se observă diferenţe şi în intensitatea benzilor de absorbţie: la izomerii cis o intensitate mai mare pentru trans mai mică.

De asemeni se constată deplasări ale benzilor de absorbţie diferite pentru cele două forme izomere: maximul de absorbţie al izomerului cis e situat în general la λ mai mici şi are coeficientul de extincţie mai mare decît pentru izomerii trans.

IV.4.f. Spectre de vibraţie (IR)

In ultimii ani s-a încercat stabilirea unor relaţii între modificările observate în spectrele IR şi particularităţile structurale ale combinaţiei respective.

Faust şi Quagliano au studiat combinaţiile cis şi trans $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ şi au observat că la izomerul cis apare un număr suplimentar de benzi.

Complexitatea mai mare a spectrului izomerului cis se atribuie simetriei mai joase a acestuia. Lucrări ulterioare au condus la concluzia că diferenţa între spectrele IR ale izomerilor constau în scindarea unor benzi în spectrul izomerului cis faţă de cel trans.

Una dintre primele explicaţii asupra fenomenului discutat le-a dat profesorul Murgulescu şi colaboratorii pentru izomerii cis-trans $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$. Ei consideră că apariţia unui număr suplimentar de benzi la izomerul cis se atribuie faptului că pentru izomerul cis cele mai multe vibraţii sînt IR active iar pentru simetria trans există mai puţine vibraţii IR active.

Studiile făcute de mai mulţi cercetători conduc la concluzia că pentru atribuirea configuraţiei izomerilor geometrici sînt indicate trei regiuni de absorbţie : 1560 - 1600 ; 1100 - 1160 şi 870 - 900 cm^{-1}.

Absorbţia din prima regiune se atribuie deformării grupării NH_2, iar scindarea benzii respective este o dovadă a configuraţiei cis. Regiunea aceasta este totuşi nesigură.

Regiunea 1100 - 1160 cm^{-1} se atribuie vibraţiilor de valenţe ν_{N-H}. In izomerul cis apar două benzi în această

regiune şi numai una pentru izomerul trans. Benzile din acest domeniu sînt însă sensibile la prezenţa unor anioni care pot masca şi îngreuia diferenţierea izomerilor.

Regiunea 870 - 900 cm^{-1} pare cea mai sigură. Ea se atribuie modului de vibraţie „rocking" al grupei $\rangle CH_2$. La izomerul cis apar două benzi, la trans una singură.

IV.5. Izomeria optică

Proprietatea substanţelor de a roti planul luminii polarizate descoperită de Arago din 1811 la plăci de cuarţ cristalin a fost extinsă ulterior la o serie de substanţe cristaline ca de exemplu $NaClO_3$ sau $MgSO_4.7H_2O$. Această proprietate, în cazurile citate dispare prin dizolvare sau topire ca dovadă că ea se datoreşte stării cristaline - a modului de aranjare al unităţilor structurale în reţeaua cristalină a substanţei respective.

Mai tîrziu Biot a precizat că acest fenomen nu trebuie limitat numai la substanţe cristaline căci el se întîlneşte şi la soluţiile unor produşi naturali. In acest caz proprietatea de a roti planul luminii polarizate trebuie corelată cu particularităţile structurale ale moleculelor.

Pasteur are marele merit de a fi precizat că această proprietate a substanţelor care se menţine şi în stare dizolvată se datoreşte asimetriei structurale a moleculei.

Prin asimetrie moleculară, condiţie de apariţie a activităţii optice, Pasteur înţelege lipsa planului şi centrului de simetrie. Prezenţa axelor de simetrie este compatibilă în general cu activitatea optică. Fenomenul ar putea fi numit mai corect disimetrie.

Aplicînd acest principiu la complecşii hexacoordinaţi Werner a putut să prevadă în cazul unor complecşi octaedrici apariţia acestei proprietăţi.

Numărul combinaţiilor complexe optic active este destul de mare. Pentru combinaţiile complexe activitatea optică este în general o consecinţă a dispoziţiei spaţiale disimetrice a liganzilor.

Din multiplele cercetări efectuate în acest domeniu reiese că sursa principală a activităţii optice în combinaţii complexe este asimetria moleculei însăşi. Pe lîngă această asimetrie ,

activitatea optică a combinaţiilor complexe mai poate fi atribuită :

unuia din liganzi
- un ligand optic activ
- un ligand optic inactiv în stare liberă care devine optic activ prin coordinare

Deci activitatea optică a complecşilor depinde de : asimetrie moleculară ; asimetria atomului donor; prezenţa ligandului optic activ.

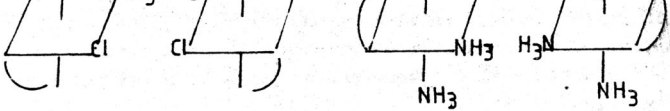
IV.5.a. Asimetrie moleculară

Cele mai numeroase şi mai mult studiate sînt combinaţiile de forma: $[M(AB)_3]$; $[M(AA)_2a_2]$; $[M(AA)_2ab]$; $[M(AA)a_2b_2]$

Litere mari : atomi donori ai unui ligand bidentat

Litere mici : liganzi monodentaţi

Din practică se cunoaşte de exemplu că unii complecşi cu ligand En de forma $[MEn_3]^{n+}$ au putut fi dedublaţi în antipozi optic activi. La fel L = fenantrolina şi dipiridil: $[Cr(phen)_3]^{3+}$ $[Co(phen)_3]^{3+}$; $[Os\ dpy_3]^{3+}$ etc. La fel la anioni complecşi de forma $[M(C_2O_4)_3]^{n-}$ şi altele. Pentru complexul cis $[CoEn_2NH_3Cl]X_2$ aparţinînd tipului general $[M(AA)_2ab]$ Werner i-a obţinut antipozii optici de forma : Pentru complecşi de tipul $[M(AA)a_2b_2]$ ca de exemplu $[CoEnCl_2(NH_3)_2]^+$ izomerul cis - cis are două posibilităţi :



Se cunosc substanţe optic active şi cu liganzi polidentaţi. In cazul combinaţiilor tetraedrice o combinaţie de forma $[M\ ABCD]$ cu un ion metalic înconjurat cu patru liganzi diferiţi este un caz simplu de moleculă asimetrică.

Ele sînt greu de obţinut, sînt foarte reactive şi de obicei nu pot fi rezolvate în antipozi optici.

De aceea numărul combinaţiilor complexe tetraedrice optic active este firesc limitat doar la cîteva cazuri.

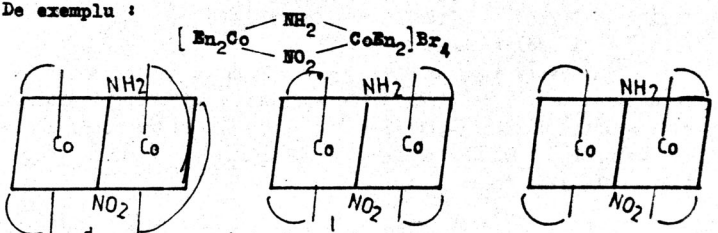
Si o serie de combinaţii polinucleare prezintă izomerie optică.

Datorită existenţei a două centre de asimetrie activitatea optică a combinaţiilor complexe binucleare prezintă anumite particularităţi.

In general o combinaţie complexă mononucleară optic activă poate exista în doi antipozi optici şi o formă racemică.

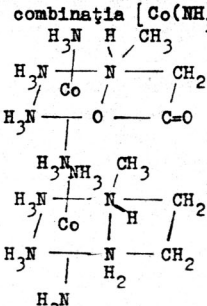
Pentru combinaţiile complexe binucleare pe lîngă aceste forme se poate obţine o modificaţie mezo inactivă (nededublabilă). Forma racemică conţine amestec în părţi egale din cele două modificaţii optic active şi este dedublabilă.

De exemplu :



IV.5.b. Asimetria atomului donor

Acest factor intervine în cazul în care legarea de ionul metalic a unui ligand ar produce o asimetrie moleculară şi deci ar conduce la apariţia activităţii optice. Aşa de exemplu în combinaţia $[Co(NH_3)_4CH_3NH\ CH_2COO]^{2+}$ cu structura :



(1)

(2)

în care singura sursă de activitate optică este atomul de azot asimetric coordinat la ionul de cobalt. La fel şi la complexul (2) unde $[Co(NH_3)_3(N - Meen)]^{3+}$ N - Meen = N - metiletilendiamina. Ambii compuşi diferă prin sarcina lor şi proprietăţile conformaţionale şi electronice dar au ambii un atom de azot asimetric (cel coordonat la metal) sursă a activităţii optice.

IV.5.c. Combinaţii complexe cu liganzi optic activi

S-a observat că prezenţa unor liganzi optic activi în sfera de coordinare a unui complex, fixează ionul complex în configuraţii preferate.

S-a constatat că liganzii de acest fel exercită un efect steric asupra sferei de coordinare a ionului metalic care împiedică formarea altor izomeri.

Preferinţa pentru unul din izomerii optici faţă de altul, se cunoaşte ca „stereospecificitatea" ligandului. Pentru un complex octaedric cu trei liganzi bidentaţi optic activi, se pot presupune opt forme stereoizomere (DL - notaţia combinaţiei ca un întreg) d,l - semnele rotaţiei ligandului.

D(lll) ; D(lld) ; D(ldd) ; D(ddd) ;

L(lld) ; L(ldd) ; L(ddd) ; L(lll) .

Din datele experimentale reiese însă că nu toate aceste forme sînt le fel de stabile. De exemplu: pentru propilendiamină sînt stabile numai: L(lll); D(ddd). La fel pentru complecşi ca: cis $CoPn_2Cl_2^+$ sînt stabile doar D(llCl_2) şi L(ddCl_2), din toate cele şase forme posibile.

IV.5.d. Metode de dedublare

Pentru obţinerea izomerilor optici în stare pură sînt necesare unele metode speciale. Enantiomerii sînt foarte asemănători din punct de vedere al proprietăţilor fizice şi chimice şi reacţiile chimice ale celor două modificaţii se produc totdeauna în cantităţi egale, fapt pentru care se utilizează tehnici speciale pentru a-i obţine în stare pură.

Alegerea metodelor va depinde de stabilitatea racemicului. Dacă racemicul e inert(nu suferă uşor reacţii de substituţie),el poate fi dedublat în antipozi optic activi.

In cazul unui racemic labil, vor interveni reacţii de disociere care împiedică dedublarea: (ca în cazul $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$; $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$; etc.

Pasteur a indicat ca metode de dedublare următoarele :

- metoda dedublării spontane ;
- metoda dedublării biochimice ;
- metoda dedublării chimice.

Metoda dedublării spontane se bazează pe diferenţa între

formele cristaline ale antipozilor optici. Cristalele se pot separa mecanic : (Pasteur - tartratul de sodiu şi amoniu) .

Conversia de diastereoizomeri (dedublare chimică), este cea mai folosită pentru complecşi şi constă din conversia racemicului prin tratare cu o substanţă optic activă. Diastereoizomerii care se formează astfel se separă prin cristalizare sau precipitare fracţionată, extracţie şi separare cromatografică.

Pentru combinaţiile complexe neionice, se foloseşte adsorbţia selectivă. In astfel de procese au fost utilizaţi doi adsorbanţi: (cuarţul şi amidonul).

IV.5.e Activitate configuraţională

Dwyer şi colaboratorii au ajuns la concluzia că prezenţa unui electrolit ca $NaNO_2$ în soluţia ce conţine o pereche de ioni enantiomeri alterează în acelaş mod activitatea fiecăruia. Un electrolit care conţine un ion optic activ , exercită efecte uşor diferite asupra celor doi enantiomeri. Acest efect "activitate configuraţională". In esenţă activitatea configuraţională constă în faptul că într-o înconjurare asimetrică, coeficienţii de activitate a izomerilor optici vor fi diferiţi datorită diferenţei în interacţia lor cu aceiaşi înconjurare asimetrică.

Această diferenţă de activitate se poate manifesta: ca diferenţă de solubilitate şi ca o deplasare a echilibrului între izomerii levo şi dextro.

Aceste ambe efecte au fost utilizate pentru combinaţii complexe izomere optic.

Solubilitatea dextro şi levo a combinaţiei $[Ru(phen)_3](ClO_4)_2$ este diferită în dextro - tartrat de sodiu şi potasiu.

Efectul ionului optic activ asupra deplasării echilibrului levo şi dextro, a fost şi el folosit. De exemplu pentru rezolvarea parţială a cpmbinaţiei $[Co(acac)_3]$ au folosit ionul D $-[CoEn_3]^{3+}$. In prezenţa lui, activitatea formei levo este coborîtă sub cea a modificaţiei dextro, ceea ce conduce la deplasarea echilibrului pînă la egalarea activităţilor. Acest lucru determină un exces de formă levo care prin tratarea convenabilă a soluţiei poate fi făcută să cristalizeze. Tot în acelaşi scop se folosesc azi şi difuzia diferenţială precum şi ionoforeza.

Cristalizarea preferențială poate fi și ea utilizată în același scop. De exemplu dacă la o soluție concentrată de $[CoEn_2C_2O_4]^+$ racemică se adaugă un cristal de D-$[CoEn_2C_2O_4]^+$, se va separa modificația dextrogiră, iar în soluție va predomina cea levogiră.

Alteori se pot utiliza ca germene de cristalizare unele substanțe izomorfe. De exemplu pentru separarea combinației $[CoEn_2(NO_2)_2]^+$ și $[CrEn_2(C_2O_4)]^+$, s-a folosit drept cristal de însămînțare D-$[CoEn_2(C_2O_4)]^+$.

IV.6. Izomeria de legătură

Acest tip de izomerie apare la combinațiile complexe care conțin în sfera de coordinare liganzi monodentați bifuncționali ca de exemplu: NO_2^-, SCN^-, $SeCN^-$, etc. Aceștia se pot lega la atomul central printr-un atom donor sau altul (NO_2^- prin N și O; SCN^- prin S și N; etc.).

Deși fenomenul izomeriei de legătură se cunoaște de aproximativ 100 de ani, abia cercetările recente au elucidat problemele, urmărind pe de o parte stabilirea factorilor care influiențează modul de legare al liganzilor în combinația complexă dată iar pe de alta dezvoltînd metode fizico-chimice potrivite pentru stabilirea atomului donor al acestor liganzi. Ne vom referi la cazul nitro și nitrito complecșilor pe de o parte și la tio și izotio compuși pe de altă parte.

IV.6.a. Nitro și nitrito combinații

In anul 1893 Jorgensen a pus în evidență posibilitatea unei astfel de izomerii de legătură, reușind să izoleze nitro și nitrito - pentamina de cobalt: $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ și $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$. Una e roșie, cealaltă galbenă și se comportă diferit față de acizii minerali diluați (cea galbenă nu se descompune iar cea roșie dă cu degajare de HNO_2). Prima încercare de atribuire a modului de legare s-a făcut pe baza culorilor.

In complecșii Co(III) cu șase legături Co - N indiferent de natura ligandului, apare culoarea galbenă.

Inlocuirea NH_3 cu un ligand ce are atom donor, oxigenul determină apariția culorii roșii ca în $[Co(NH_3)_5OH_2]X_3$. Pe baza acestor fapte s-a atribuit legarea ionului NO_2^- prin N în modificația galbenă și prin O în cea roșie.

Pearson studiind reacţia:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + NO_2^- \rightarrow [Co(NH_3)_5NO_2]^{2+} + Cl^-$$

consideră că este de fapt o reacţie complexă în care pot fi considerate etapele :

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5OH_2]^{3+} + Cl^-$$

$$[Co(NH_3)_5OH_2]^{3+} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

$$2\,HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O$$

$$[(NH_3)_5CoOH]^{2+} + N_2O_3 \xrightarrow{} \left[(NH_3)_5Co\begin{matrix}O\ldots H\\ O\ \ N\ldots NO\end{matrix}\right]^{2+} \rightarrow [(NH_3)_5Co\,ONO]^{2+} + HNO_2$$

Importantă este ultima etapă care arată că legătura Co - O nu se rupe, produsul cinetic al reacţiei fiind nitrito-derivatul, dar el e nestabil şi se rearanjează în nitroderivat:

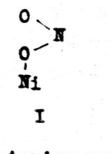
$$[Co(NH_3)_5ONO]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$$

Taube şi Murman în acelaşi scop au folosit oxigen marcat în studiul reacţiei:

$$[Co(NH_3)_5\overset{*}{O}H]^{2+} + HONO \rightarrow [Co(NH_3)_5\overset{*}{O}NO]^{2+} + H_2O$$

In concluzie se poate arăta că astfel de transformări au loc fără schimb de oxigen între gruparea NO_2^- coordinată şi solvent. Izomerizarea trebuie să aibă loc printr-un proces de rearanjare intramoleculară în care ligandul nitrit nu devine liber, oxigenul legat iniţial la cobalt fiind transferat complet la azot. Pentru stabilirea modului de legare la ionii centrali ai grupării NO_2^-, s-au utilizat metode fizico-chimice (spectre IR, UV-VIS).

Din datele experimentale existente, se poate trage concluzia că modul de legare al ionului NO_2^- este foarte sensibil la schimbări în cerinţele sterice ale celorlalţi liganzi prezenţi în sfera de coordinare. De obicei creşterea împiedicării sterice conduce la formarea legăturilor Ni - ONO. Legarea axială a ionul NO_2^- prin O(I), conduce la o împiedicare sterică mai mică între anion şi diamină. Creşterea împiedicării sterice poate fi determinată de creşterea substituţiei alchil în molecula ligandului bidentat.



I II

In concluzie coordinarea NO_2^- prin oxigen se va face atunci cînd ceilalţi liganzi sînt amine substituiţe cu impedimente sterice mari şi prin azot în cazul aminelor mai puţin voluminoase.

Un alt factor este efectul legăturii π al celorlalți liganzi asupra modului de coordinare a ionului NO_2^-. In complecșii în care liganzii neutri prezintă o tendință accentuată de a forma legături π, apare posibilitatea de trecere de la coordinarea prin azot la cea prin oxigen.

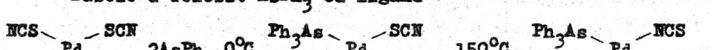
IV.6.b. Tio și izotiocianații

Ionul SCN^- poate utiliza pentru coordinare atomul de sulf sau de azot. Deși numărul combinațiilor complexe cu SCN^- este mare, numărul izomerilor propriuziși este destul de scăzut.

Primii izomeri de acest fel obținuți de Basolo sînt $[Pd(AsPh_3)_2(CNS)_2]$ și $[Pd\ dipy(CNS)_2]$.
S-a constatat din rezultatele altor cercetători că în combinațiile paladiului și platinei, ionul SCN^- se coordinează atît prin azot cît și prin sulf în funcție de natura celorlalți liganzi prezenți în sfera de coordinare.

De exemplu în $[M(SCN)_4]^{2-}$ și $[M(NH_3)_2(SCN)_2]$, ionul SCN^- se leagă prin sulf ; în schimb în $M(PR_3)_2(NCS)_2$ prin azot. S-a considerat că utilizînd un ligand limită potrivit s-ar putea obține perechile de izomeri.

Basolo a folosit $AsPh_3$ ca ligand :



In acest caz modificația de legătură prin sulf este destul de nestabilă, rearanjîndu-se chiar la temperatura camerei în forma izotiocianato.
Alte exemple pot fi : $[Ir(NH_3)_5CNS]^{2+}$ și $[Rh(NH_3)_5CNS]^{2+}$ mult mai stabile. In acești compuși, izomerii în care legătura se face prin azot sînt mai stabili din punct de vedere termodinamic. Combinația cu iridiu este mai disponibilă prin sulf, cea cu Rh prin azot. Aceasta deoarece iridiu are locul în seria Chatt - Ahrland - Davies , Co(III), Rh(III), Ir(III), dă caracter de clasă „b" ceea ce-l face mai disponibil pentru legătura M - S.

Interesant este de urmărit și stabilit factorii considerați ca contribuie la determinarea modului de legare a ionului SCN^- la un ion metalic dat.

Aceşti factori sînt : natura ionului metalic central; caracteristicile sterice şi electronice a celorlalţi liganzi; starea fizică a combinaţiei considerate; mecanismul reacţiei de obţinere; natura solventului; natura ionului necoordinat.

Diverşi cercetători au observat că trecerea de la legătura M - NCS la M - SCN coincide pentru diferitele metale astfel: ionii metalelor grele formează de preferinţă legătura M - SCN iar cei ai metalelor primei serii de tranziţie, M - NCS.

Această comportare se explică pe baza clasificării metalelor dată de Chatt - Ahrland şi Davies şi pe generalizarea lui Pearson prin preferinţa S, „bază slabă" pentru acizi slabi, metale de clasa (b) şi N, „bază tare" pentru acizi tari, metale de clasa (a). Această generalizare este valabilă pentru complecşii în care unicul ligand este SCN^-.

Din caracterul de clasă „a" sau „b" a unui ion metalic depinde de factori ca: starea lui de oxidare; natura celorlalţi liganzi.

Jorgensen stabileşte că într-o stare de oxidare înaltă sau joasă, un metal are caracter (b) (M - SCN) iar într-o stare de oxidare intermediară manifestă caracter (a) pronunţat (M - NCS).

Diferiţi autori (Turco, Pecile) au arătat pe de altă parte că liganzi ca fosfinele care pot forma legături π, favorizează legătura prin N căci:

- deşi S este un donor σ mai slab ca N, legătura M - S poate să se stabilizeze printr-un transfer de densitate electronică de la orbitalele neliante ale metalului (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) la cele π antiliante, vacante ale S. In prezenţa unor liganzi π buni acceptori ca fosfinele, electronii d ai metalelor devin mai puţin disponibili pentru legătura M - S, îndepărtînd stabilizarea suplimentară.

Deci prezenţa în sfera de coordinare a unui ligand ce formează legături π puternice, are drept urmare reducerea densităţii electronice pe metal şi deci [illegible], trecerea lui de la metal slab (b) la metal (a). Particularităţile electronice ale celorlalţi liganzi vor schimba modul de coordinare al ionului SCN^-.

Basele mai subliniază şi contribuţia factorului steric în determinarea modului de coordinare a SCN^-. În combinaţii cu legătura M - NCS, unghiul legăturii M - L = 180°, la cele cu M - S, unghiul este de aproximativ 100°. Cerinţele sterice ale legăturii M - SCN sînt mai mari decît cele ale legăturii M - NCS, fapt ce şi explică stabilitatea acestei legături M - N pentru complecşii cu liganzi voluminoşi la care sînt impedimente sterice.

Modul de coordinare al ionului SCN^- este afectat şi de starea fizică a combinaţiei complexe. În complexul $[Mn(CO)_5SCN]$, în stare solidă ionul SCN^- e legat prin S, în soluţie de acetonitril se leagă prin N.

În ultimii ani s-a stabilit că modul de coordinare al SCN^- este afectat de natura ionului necoordinat (din cauza impedimentului adus de acesta din urmă). De exemplu pentru $[Co(CN)_5SCN]^{3-}$, prezenţa K^+ stabilizează modificaţia Co - SCN iar ionul $[(n - C_4H_9)_4N]^+$ va stabiliza modificaţia Co - NCS.

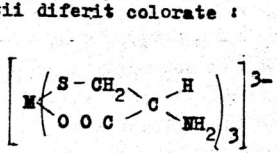
Modul de coordinare al SCN^- depinde şi de natura solventului. Klopmann arată că pe baza unei teorii de perturbaţie polielectronică care implică atît reactanţii cît şi solventul, că într-un mediu cu constantă dielectrică mare, este favorizată legătura prin S, iar într-un mediu cu constantă dielectrică mică, legătura prin N.

Izomeria de legătură se poate întîlni şi în cazul selenocianato şi izoselenocianato combinaţiilor, la complecşii cu ioni cianat, etc.

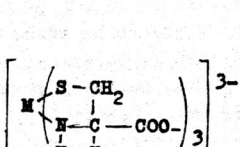
Cisteina face parte dintre liganzii ce pot da naştere izomeriei de legătură conţinînd atomi donori O, N, S şi fiind ligand bidentat:

$$HS - CH_2 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

. În complecşii $[Co(cist.)_3]^{3-}$, $[Fe(cist.)_3]^{3-}$, S-au obţinut în ambele cazuri cîte două modificaţii diferit colorate :



S, O - donori



S, N - donori

V. STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Una dintre cele mai importante proprietăți ale combinațiilor complexe este stabilitatea lor. Aceasta se poate discuta sub două aspecte acela:

- al stabilității cinetice
- al stabilității termodinamice

Stabilitatea sau labilitatea cinetică a unei combinații complexe se referă la viteza și mecanismul unei reacții fie ea de substituție, izomerizare etc.

Stabilitatea termodinamică reprezintă în schimb o măsură directă a energiei legăturii metal - ligand.

De multe ori cele două aspecte nu sînt corelate în mod necesar. De exemplu există complecși ca $[AuCl_4]^-$ care se caracterizează printr-o stabilitate mai mare decît $[PtCl_4]^{2-}$ $K_1 = 10^{22}$, $K_2 = 10^{16}$ și totuși la primul ion, dotat cu o labilitate cinetică mai mare ca al 2-lea, substituirea ligandului cu ioni Cl^x marcat are loc de 10.000 ori mai repede la Au decît la Pt.

In alte cazuri stabilitatea unor ioni complecși se poate atribui unui efect cinetic. De exemplu $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este nestabil din punct de vedere termodinamic față de ionul $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$. Și totuși în urma reacției :

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + H_2O \overset{lent}{\rightleftharpoons} [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + NH_3$$

foarte lente de mai sus - procesul descris fiind caracterizat de o barieră cinetică ridicată, ionul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ se poate menține timp îndelungat în soluție.

Stabilitatea cinetică a combinațiilor complexe este hotărîtoare în reacțiile de substituție ale liganzilor.

Formarea unei combinații complexe se poate reprezenta printr-un echilibru de forma :

$$M(g) + nL(g) \rightleftharpoons [ML_n](g) + \Delta H$$

ΔH - variația entalpiei sistemului va fi o măsură a energiei de legătură M - L.

In general, reacțiile de formare ale combinațiilor complexe sînt reacții în trepte, fiecare treaptă reprezentată printr-un echilibru :

$$M(g) + L(g) \rightleftharpoons ML(g) + \Delta H_1$$
$$ML(g) + L(g) \rightleftharpoons ML_2(g) + \Delta H_2$$

$$ML_{(n-1)}(g) + L(g) \rightleftharpoons ML_n(g) + \Delta H_n$$

De obicei însă entalpiile reacţiilor de formare a combinaţiilor complexe se determină în soluţie apoasă de aceea ele devin :

$$[M(H_2O)_m]aq + L\ aq \rightleftharpoons [M(H_2O)_{(n-1)}L]aq + H_2O + \Delta H_1$$
$$[M(H_2O)_{(n-1)}L]aq + L\ aq \rightleftharpoons [M(H_2O)_{(n-2)}L_2]aq + H_2O + \Delta H_2$$

$$[M\ H_2O\ L_{(n-1)}]aq + L\ aq \rightleftharpoons [ML_n]aq + H_2O + \Delta H_n$$

In acest caz entalpiile reacţiilor de mai sus reprezintă de fapt diferenţa $E_{leg.}\ M - H_2O - E_{leg.}\ M - L$ şi includ şi energiile de solvatare ale speciilor folosite.

Se obişnuieşte în mod practic să se obţină entalpiile reacţiilor de formare în trepte ale unei combinaţii complexe în soluţie din constanta de echilibru ale proceselor luate în discuţie ;

Astfel :

$$K_1 = \frac{[M(H_2O)_{n-1}L]}{[M(H_2O)_n][L]} \qquad K_n = \frac{[ML_n]}{[M(H_2O)L_{(n-1)}][L]}$$

$$K_2 = \frac{[M(H_2O)_{n-2}L_2]}{[M(H_2O)_{(n-1)}L][L]} \qquad \text{etc.}$$

$K_1, K_2 \ldots K_n$ = constante de formare în trepte, produsul lor dînd constanta de formare totală K_t :

$$K_t = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \ldots K_n$$

şi corespunde reacţiei: $[M(H_2O)_n] + nL \rightleftharpoons [ML_n] + n\ H_2O$

Constanta de stabilitate a unei combinaţii complexe este legată de alte mărimi termodinamice ale sistemului studiat prin relaţia :

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Putem aprecia deci că, constanta de stabilitate a unei combinaţii complexe este o măsură a entalpiei şi entropiei sistemului.

Cunoscînd constantele de stabilitate ale combinaţiilor complexe putem :

- prevedea condiţiile optime pentru formarea cît mai completă a unui compus ;

- putem obţine informaţii asupra concentraţiei diverselor specii în echilibrele realizate - necesare în procesele de separare.

Datele referitoare la stabilitatea combinaţiilor complexe se corelează de obicei cu unele caracteristici ale M^{n+} :

- sarcină - potenţial de ionizare
- rază - electronegativitate

şi ale liganzilor :

- sarcină - bazicitate
- moment electric - proprietatea de a forma chelaţi

Aceşti factori devin esenţiali în funcţie de mecanismul pe baza căruia se interpretează formarea combinaţiilor complexe :

- interacţii electrostatice
- de polarizare
- de tip donor - acceptor

In ipoteza unei interacţii electrostatice între M - L stabilitatea creşte în general cu sarcina şi scade cu creşterea razei componenţilor. Luînd de exemplu constantele de stabilitate ale combinaţiilor complexe a ionilor bivalenţi ai metalelor primei serii de tranziţie cu liganzi cu oxigen şi azot, acestea scad în serie :

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$$

$r_{M^{2+}}$ (Å)	0,91	0,83	0,82	0,78	0,69	0,74

O contribuţie importantă la stabilitatea combinaţiilor complexe îşi aduce şi energia de stabilizare în cîmp cristalin.

Ionii metalici d^0, d^5, d^{10} cărora le corespunde energia de stabilizare în cîmp cristalin minimă (0) formează combinaţii complexe cele mai puţin stabile; cei cu d^3 şi d^8 la care ESCC e maximă dau compuşii cei mai stabili.

Exemplu: $[V(H_2O)_6]^{2+}$ şi $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ cei mai stabili ; $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ instabil.

Pentru combinaţii complexe cu legătură M - L de tip donor - acceptor complexul e de obicei privit ca rezultatul unei reacţii

acid - bază Lewis.

De această dată stabilitatea se va corela cu afinitatea pentru e^- a Mn^{n+} și cu bazicitatea Ligandului .

In general se poate remarca faptul că există o dependență lineară a stabilității combinațiilor complexe de tăria bazică a liganzilor. Pentru liganzi ce conțin același atom donor stabilitatea legăturii M - L este afectată mult mult de numărul și natura celorlalți atomi de care e legat donorul. Dependența lineară s-a putut stabili doar pentru liganzi foarte înrudiți.

Pentru complecșii chelați pe lîngă bazicitatea ligandului factori ca efectul de chelare și alții ce apar ca efect de formare a ciclului - trebuiesc luați în considerație cînd se discută stabilitatea lor.

Liganzii chelați formează complecși mai stabili decît cei monodentați ce conțin aceleași grupe donoare.
Stabilitatea mai mare observată la combinațiile complexe cu liganzi polidentați apare ca urmare a formării ciclului(efect de chelare)și rezultă în special din creșterea entropiei sistemului considerat. Calitativ aceasta se înțelege în sensul echivalenței obișnuite între entropie și gradul de dezordine într-un sistem dat.

Să urmărim formarea în soluție apoasă a speciei :

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

aici nu există variație a numărului de molecule total. De aceea se va aștepta o variație mică a entropiei.

In reacția de formare a unui chelat :

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 3\ en \rightleftharpoons [Nien_3]^{2+} + 6H_2O$$

Se vede aici că etilendiamina deplasează două molecule de apă și deci are loc o netă creștere a numărului de molecule din sistem fapt ce va determina o variație considerabilă a entropiei sistemului.

Problema stabilității combinațiilor complexe se poate trata și sub aspectul compatibilităților atomilor donori și acceptori, adică a preferințelor de coordinare a ionilor metalici cu anumiți liganzi.

In cazul complecșilor de Pt, Au, Hg ca și a altor metale tranziționale în stări joase de oxidare - interacțiile electros-

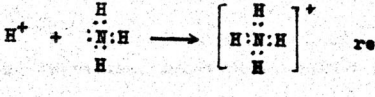
tatice deşi destul de importante sînt depăşite şi stabilitatea acestor compuşi depinde de alţi factori care devin determinanţi. O contribuţie importantă revine caracterului covalent al legăturii metal - ligand şi efectelor cîmp cristalin.

Considerînd legătura metal - ligand de tip donor - acceptor putem privi combinaţia complexă drept rezultat al unei reacţii acid - bază Lewis.

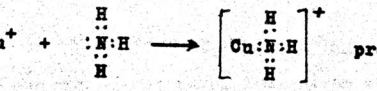
In general : $A + :B \rightleftharpoons A:B$

aici A este un acid Lewis, sau un acceptor de electroni (ionul metalic) ; :B este o bază Lewis, sau un donor de electroni (ligand); A:B este combinaţia formată prin cedare parţială de electroni de la B → A.

In multe reacţii de formare ale complecşilor de exemplu a Cu^+ cu NH_3 - apare evidentă analogia între procesul de coordinare şi cel acid - bază :



reacţie acid - bază



proces de coordinare

In acest sens liganzii pot fi clasificaţi drept baze Lewis, adică donori de electroni.
Pe baza acestor date se poate prevede tendinţa unor ioni metalici de a forma combinaţii complexe.

Această tendinţă creşte cu creşterea afinităţii pentru electroni. Pe de altă parte proprietatea de a funcţiona drept ligand pe care a au unii ioni sau molecule neutre creşte cu creşterea afinităţii lor pentru proton - adică creşte odată cu tăria lor bazică. Deci stabilitatea unei combinaţii complexe poate fi corelată în primul rînd cu afinitatea pentru electron a ionului metalic central şi cu bazicitatea ligandului pe de altă parte

V.1. Rolul ionului metalic

Unul din factorii care influenţează tăria şi stabilitatea legăturii metal - ligand este natura ionului central respectiv

electronegativitatea lui. In afară de aceasta: sarcina, volumul, polarizabilitatea ionului central joacă şi ele rol important în determinarea proprietăţilor compuşilor de coordinare.

S-au făcut unele încercări să se aranjeze ionii metalici în funcţia de capacitatea lor de a coordina anumiţi liganzi şi s-a ajuns la concluzia că în mare vorbind - nu se poate stabili o singură serie a stabilităţilor. Aceasta se datoreşte în primul rînd faptului că însăşi proprietatea ionilor metalici de a coordina liganzi cu atomi donori diferiţi ca N, O, S variază în dependenţă strînsă de natura metalului.

De asemeni pentru liganzi cu acelaş atom donor stabilitatea legăturii metal - ligand este afectată de numărul şi natura celorlalţi componenţi ai moleculei ligandului.

Cu toate acestea Irving şi Williams au dat o asemenea serie a stabilităţii complecşilor pentru metalele divalente ale primei serii de tranziţie :

$$Mn < Fe < Co < Ni < Cu < Zn$$

Se pare că seria aceasta rămîne neschimbată indiferent de natura ligandului coordinat.

V.2. Rolul ligandului

Dacă ţinem seamă de mecanismul admis pentru procesul de coordinare trebuie să scoatem în evidenţă că cea mai importantă proprietate a ligandului care contribuie substanţial la stabilitatea combinaţiei complexe este bazicitatea lui. Putem deci aprecia că va apare o corelaţie evidentă între tăria bazică a unei serii de liganzi şi stabilitatea complecşilor ce se obţin.

Liganzii cu afinitate mare pentru proton va avea aceeaşi afinitate şi faţă de ionii metalici.

Din nenumărate determinări experimentale a rezultat o dependenţă lineară a stabilităţii combinaţiilor unui ion metalic dat de tăria bazică (pK_a) a unei serii de liganzi înrudiţi.

S-a mai observat că atunci cînd atomul donor este legat de alţi atomi, numărul şi natura acestora vor influenţa destul de mult stabilitatea combinaţiilor complexe.

Pentru cazul special al combinaţiilor chelatice vor interveni o serie de factori care apar drept consecinţă a efectului de formare a ciclului : efectul de chelare propriu zis.;

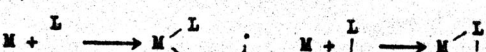
mărimea ciclului obținut; numărul ciclurilor; efectul substituenților în molecula ligandului; efectul de rezonanță și formarea legăturilor multiple.

Se știe că unii liganzi pot coordina la ionul metalic prin 2 sau mai mulți atomi donori dînd naștere unui heterociclu. Asemenea ciclu se numește ciclu chelat iar molecula care-i dă naștere se numește agent de chelare. Din practică s-a constatat că liganzii care funcționează ca agenți de chelare formează compuși mult mai stabili decît liganzii monodentați.

Creșterea observată în stabilitatea combinațiilor complexe ca urmare a formării ciclului se cunoaște sub denumirea de „efect de chelare".

Orgel consideră că stabilitatea suplimentară a chelaților metalici se datorește unui efect de entropie.

De exemplu în cazul a 2 reacții de formare a 2 combinații $[ML_2]$ și M(LL) :



In primul caz înainte de reacție cele trei molecule sînt obligate să se deplaseze independent, după reacție ele se deplasează împreună; în felul acesta mișcarea de translație a 3 molecule este înlocuită de cea a uneia singure și prin reacție se pierde entropia de translație a 2 liganzi. In cazul chelatului, inițial se deplasează 2 molecule, după reacție una singură și se pierde entropia de translație a unei singure molecule.

Mărimea efectului de chelare depinde de natura ionului metalic. Bjirrum și Nielsen au arătat că efectul de chelare este mai mare pentru ionii metalelor tranziționale decît pentru cele netranziționale.

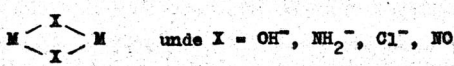
Se constată în foarte multe cazuri că efectul de chelare depinde de entropia dar și de entalpia sistemului. Efectul de entalpie apare ca o consecință a cîmpului cristalin mai intens al unui ligand chelat față de cîmpul cristalin al unui ligand monodentat (Cu-En): (Cu-NH_3).

Cîmpul cristalin are un efect stabilizator mai mare asupra metalelor tranziționale decît pentru cele netranziționale la care de fapt în practică nici nu apare vreo stabilizare datorită cîmpului liganzilor.

Din datele experimentale s-a constatat că stabilitatea combinaţiilor complexe ce conţine liganzi chelaţi depinde în mare măsură de numărul atomilor din ciclu.

In cazul compuşilor chelaţi se pare că stabilitatea cea mai mare se întîlneşte la ciclurile ce conţin 5 şi 6 membri. Cu toate acestea se întîlnesc şi cicluri cu 4 membri ca în cazul unor liganzi de tipul exoanionilor bidentate care formează cicluri de felul :

sau la combinaţiile polinucleare :



unde X = OH^-, NH_2^-, Cl^-, NO_2^- etc.

Se mai constată că în cazul liganzilor fără legături duble, cei care formează cicluri de 5 membri dau compuşi mult mai stabili decît cei cu 6 membri.

In schimb, liganzii care conţin duble legături formează combinaţii foarte stabile cu ciclurile de 6 membri.

S-a mai constatat că stabilitatea combinaţiilor complexe formate cu liganzi polidentaţi înrudiţi, creşte odată cu creşterea numărului ciclurilor formate.

Este interesant de amintit faptul că substituţia în molecula unui ligand poate altera în mod considerabil capacitatea sa de coordinare. Explicaţia se pare că se face pe baza efectului substituţiei asupra tăriei bazice a ligandului sau pe baza efectelor sterice induse în substituenţi.

Pe lîngă factorii de mai sus care influenţează stabilitatea combinaţiilor complexe, un alt factor care poate contribui la stabilitatea acestor combinaţii şi care poate acţiona atît în compuşii chelatici cît şi în cei obişnuiţi - este formarea legăturilor π .

Din punctul acesta de vedere al formării legăturilor π liganzii se pot clasifica după cum urmează :

- liganzi care nu formează legături π ;
- liganzi care acceptă electroni de la ionul metalic central. ($M \longrightarrow L$)
- liganzi care cedează electroni ionului metalic. $M \longleftarrow L$

Legăturile π în care ionul metalic central este donor iar ligandul este acceptor de electroni sînt legăturile πdativ inverse. Ele se vor forma în sistemele în care ligandul posedă orbitale vacante sau orbitale care pot deveni vacante. Aici vor veni electronii π de la ionul metalic central.

Dintre acești liganzi putem cita PR_3, I^-, CN^-, NO_2^-.
In urma realizării acestei legături orbitalele d ale metalului sînt stabilizate și parametrul de scindare Δ crește. Ca urmare a acestui fenomen îndepărtarea electronilor de la ionul central este echivalentă cu creșterea sarcinii sale pozitive.

Al doilea tip de legătură π se formează în general în sistemele în care liganzii posedă electroni π disponibili. Aceștia sînt trecuți în orbitalele vacante ale ionului central (O^{2-}, OH^-, NH_2^-). Legături de acest fel se realizează la ionii metalelor primei serii de tranziție Ti(IV), V(V) etc.
In urma realizării acestui gen de legătură π sarcina ionului metalic central scade iar parametrul de scindare Δ scade și el.

In sfîrșit există liganzi care posedă proprietăți π donoare dar și acceptoare adică au orbitale π vacante și ocupate. Un exemplu de ligand cu orbitale π vacante și ocupate este CN^-, sau Cl^- unde orbitalele 3p π ocupate iar cele 3d π vacante.

Pentru asemenea liganzi, va predomina proprietatea donoare sau cea acceptoare după cum va varia starea de oxidare a ionului metalic central.

In general un ion metalic la stare de oxidare înaltă va determina manifestarea proprietăților donoare ale liganzilor iar starea de oxidare joasă determină din contră proprietățile acceptoare ale acestora.

Pentru explicarea interacțiunilor cation - ligand în formarea combinațiilor complexe ca și a naturii legăturilor ce se formează s-au emis mai multe ipoteze și teorii începînd cu teoria electrostatică a valenței, cu diversele reprezentări și continuînd cu teoriile cuantice ale legăturii covalente. Deci problemele referitoare la formarea și stabilitatea complecșilor pot prinzi un răspuns complet prin aplicarea teoriei în cîmp cristalin.

Cationii pot fi clasificați.

1. După Schwartzenbach.

După Schwartzenbach cationii metalici se împart după capacitatea lor de a forma complecși în 3 grupe: cu configurație de

gaz rar; cu substraturi d complete; cu substraturi d incomplete.

Acești ioni sînt polarizanți slabi, puțini polarizabili și formează complecși cu stabilitate redusă.

In cazul acestor ioni metalici predomină forțele pur electrostatice. Ionii alcalini unici (Na^+, K^+) formează complecși labili cu liganzi chelați cu sarcina și dimensiuni mari (EDTA, oxime). Cei alcalini mari (K^+, Rb^+, Cs^+) există în soluție sub formă de hidrați stabili și nu mai formează alți complecși.

Cationii metalelor alcalino-pămîntoase manifestă o tendință mai mare de a forma complecși - aceasta descrescînd cu creșterea razei ionice. Capacitatea de coordinare crește odată cu sarcina. Așa ne explicăm stabilitatea mare a complecșilor $[AlF_6]^{3-}$ și $[Al(OH)_4]^-$.

Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn, Cd, Hg

Cationii aceștia sînt mult mai polarizanți și mai polarizabili decît cei din grupa precedentă. Din acest motiv legăturile în complecșii pe care-i formează au un caracter predominant covalent. In cazul acestor cationi factorul predominant în procesul de complexare îl reprezintă diferența de electronegativitate între ionii metalici și atomul donor de electroni al ligandului (și nu sarcina și raza ionică a cationilor ca în cazul grupei A). Deci tăria legăturii M - L va fi cu atît mai mare cu cît cationul acceptă mai ușor electroni, iar atomul donor cedează mai ușor electroni.

Complecșii acestor ioni sînt cu atît mai stabili cu cît metalul este mai puțin electropozitiv iar atomii donori ai liganzilor mai puțin electronegativ.

Tendința liganzilor de a coordina cu acești cationi depinde de atomul donor descrescînd în ordinea : C > N > O > F. Deci ei vor coordina mai ușor cu NH_3 decît cu H_2O, sau cu CN^- decît cu OH^-.

Ei vor forma complecși stabili cu liganzi cu S, P; complecși greu solubili în apă și în general colorați.

III. In această grupă se încadrează ionii metalelor tranziționale și prezintă cea mai mare însemnătate. Acești cationi prezintă cele două tendințe ale grupelor A și B, predominanța uneia sau alteia dintre ele depinzînd de sarcină, volum, potențialul de ionizare. De exemplu în seria cationilor Mn, Fe, Co, Ni, Cu, (Zn) la stadiul

bivalent (Zn comparativ), raza ionică scade spre cupru şi deci stabilitatea lor creşte progresiv fiind maximă la cupru.

Aceste compertări au fost observate de Irving şi Willams şi de aceea seria acestor cationi bivalenţi poartă numele de seria Irving şi Willams. Aceşti cationi au tendinţa mare de a complexa cu liganzi ce conţin atomi donori N, C, S şi mai mică cu liganzi cu O. Deci Cu(II) se aseamănă mai mult cu cationii grupei B iar Mn(II) cu cei ai grupei A.

Comportări similare au şi ceilalţi ioni ai metalelor de tranziţie, stabilitatea complecşilor analogi crescînd de la I-a serie la a III-a serie. Mulţi complecşi ai Pd(II) seria II-a , sînt mai stabili decît complecşii similari ai Ni seria V-a şi mai puţin stabili decît cei ai Pt(II), seria III-a. de tranziţie

2. <u>După Ahrland, Chatt şi Davies</u>

Această clasificare ţine seama tot de afinitatea cationilor pentru anumiţi liganzi, respectiv pentru anumiţi atomi donori din molecula acestora.

După aceşti autori cationii trebuiesc împărţiţi în două grupe principale :

- Grupa acceptorilor de tip a care formează complecşi stabili cu liganzi ce conţin ca atomi donori elemente din grupele IV A, C ; V A, N; VI A, O; şi VII A, F.

In această categorie intră cationii metalelor alcaline, I A alcaline teroase II A, Al, Ga, In (III), Ge, Sn (IV) etc.

- Grupa acceptorilor de tip b, cationi ai grupelor I B, II B, Pd(V), Pt(II) etc. care formează complecşii cei mai stabili cu liganzi ce conţin ca atomi donori al 2-lea sau următoarele elemente din grupele IV, V, VI, VII (A) adică P, S, Cl, Br, I. Aici se încadrează Ag(I), Au(I), Hg(II), Pd(II), Pt(II).

Autorii menţionează că mai există o a treia grupă de acceptori cu o comportare intermediară : Mo(VI), Mn(II), Fe(II, III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II).

3. <u>După Pearson</u>

Cea mai potrivită clasificare pentru explicarea interacţiunilor preferenţiale dintre cationi şi liganzi este cea după Pearson.

M^{n+} = acid $\begin{cases} \text{tari} \\ \text{slabi} \end{cases}$

Potrivit acestei teorii ionii metalici sînt consideraţi acizi şi se împart în acizi tari şi slabi (există şi acizi cu comportare intermediară), iar liganzii sînt consideraţi baze şi se împart de asemeni în baze tari, slabe şi intermediare.

L = baze $\begin{cases} \text{tari} \\ \text{slabe} \end{cases}$

Acizii tari sînt ionii metalici care au o sarcină mare şi volum mic şi nu dispun de electroni uşor excitabili.

Acizii slabi sînt ioni metalici cu sarcină mică, volum mare şi au mai mulţi electroni uşor excitabili.

Bazele tari sînt liganzii care conţin atomi donori cu polarizabilitate scăzută, electronegativitate mare, ai căror orbitali moleculari neocupaţi au energie mare şi nu sînt accesibili. Ei se oxidează greu.

Bazele slabe sînt liganzi ai căror atomi donori au polarizabilitate mare, electronegativitate mică şi se oxidează uşor pentru că orbitalii moleculari neocupaţi au energie mică.

Cationii după Pearson

acizi tari

H^+								
Li^+	Be^{2+}							
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}					
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Co^{3+}
Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}					
Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}	Hg^{4+}					
			Th^{4+}					
			U^{4+}					

intermediari

Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	
Ru^{2+}	Rh^{2+}			Sn^{2+}	Sb^{3+}
Os^{2+}	Ir^{3+}			Pb^{2+}	Bi^{3+}

acizi slabi

Cu^{+}

Pd^{2+} Ag^{+} Cd^{2+} Te^{4+}

Pt^{4+} Pt^{2+} Au^{+} Hg^{+} Hg^{2+} Tl^{+} Tl^{3+}

Liganzi după Pearson

baze tari

$H_2O, OH^-, RCO_2^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, ROH, RO^-, F^-, Cl^-$

intermediari

NH_3, RNH_2, N_2H_4, Br^-, N_3^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, Py.

baze slabe

R_2S, RS^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, R_3P, I^-, CN^-

In general duritatea este caracteristică legăturilor pronunţat ionice, iar slăbiciunea celor pronunţat covalente.

Clasificarea lui Pearson este de fapt o generalizare a clasificărilor anterioare.

Se constată că acizii tari interacţionează de preferinţă cu bazele tari şi invers. Deci în aceste două situaţii se obţin complecşi cu stabilitate maximă.

La interacţiunea ionilor metalici acizi tari cu liganzi baze tari stabilitatea complecşilor variază în ordinea :

$N \gg P > As > Sb$ $\qquad F < Cl > Br > I$

$O \gg S > Se > Te$

iar la interacţiunea ionilor metalici acizi slabi cu liganzi baze slabe în ordinea :

$N \ll P > As > Sb$ $\qquad F < Cl < Br < I$

$O < S \sim Se \sim Te$

Nu trebuie confundat caracterul de tare şi slab al liganzilor cu tăria lor bazică măsurată prin tendinţa lor de a accepta protoni.. De exemplu ionul F^- este o bază Brönsted slabă dar o bază Pearson tare,; anionul CN^- este o bază Brönsted foarte tare dar o bază Pearson slabă.

Al(III) acid tare formează complecşi mai stabili cu F^- bază tare decît cu CN^- bază Pearson slabă etc.

Pt(II), Pd(II), Pd(II) etc. Baze Pearson slabe dau compuşi stabili cu fosfinele şi arsinile terţiare, I^-, CN^- - care sînt acizi Pearson slabi.

VI. REACTIVITATEA CHIMICA A COMBINATIILOR COMPLEXE

Combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale au proprietatea de a lua parte la un mare număr de reacţii, unele dintre acestea avînd o importanţă practică deosebită.

Este interesant de relevat faptul că reactivitatea complecşilor se datoreşte unor proprietăţi deosebite ale acestora.

Dintre acestea se remarcă afinitatea combinaţiilor complexe pentru substanţe ca : O_2 , CO, olefine, acetilene etc. pe care le activează prin coordinare şi le fac apte să participe la diverse reacţii chimice.

De asemeni combinaţiile complexe au capacitatea de a stabiliza prin coordinare o largă varietate de specii sub formă de liganzi σ sau π .

Foarte importantă este proprietatea compuşilor coordinativi ai metalelor de tranziţie de a ceda sau accepta electroni de la substanţe organice cu modificarea stării de oxidare şi a numărului de coordinaţie.

Toate aceste proprietăţi au importanţă deosebită în procesele catalitice.

In discutarea reacţiilor specifice combinaţiilor complexe vom putea întîlni :

- Interacţii între liganzii din sfera de coordinare (efect trans) ;

- Reacţii de adiţie oxidativă (activarea moleculelor covalente)
- Reactivitatea liganzilor coordinaţi
- Reacţii catalitice

VI.1. Reactii de substitutie

Pentru a putea trata sistematic reacţiile combinaţiilor complexe se face de obicei clasificarea lor după tipuri de reacţie.

La compuşii coordinativi se cunosc trei tipuri principale de reacţii :

- reacţii de substituţie
- reacţii cu transfer de electroni sau de oxido-reducere ;
- reacţii de izomerizare şi racemizare

Reacţiile de substituţie includ pe de o parte înlocuirea unui ligand prin altul, în sfera de coordinare, dar pe de altă parte şi înlocuirea unui metal cu altul.

Conform terminologiei date de Hughes şi Ingold pentru reacţiile din chimia organică se cunosc reacţii de substituţie nucleofilă şi reacţii de substituţie electrofilă. Reactanţii nucleofili au capacitatea de a dona electroni iar cei electrofili primesc electroni. Un agent nucleofil bun va reacţiona rapid cu un reactiv electrofil.

Este cunoscut faptul că în cadrul combinaţiilor complexe ionii metalici pot fi consideraţi acizi Lewis iar liganzii - baze Lewis.

Termenii de acid şi bază date metalului şi ligandului se referă la proprietăţile termodinamice ale combinaţiilor complexe.

Putem deci presupune că reacţiile de substituţie cuprind o reacţie acido - bazică fundamentală :

$$A + :B \rightleftharpoons A:B$$

Această reacţie se numeşte coordinare şi este inversă reacţiei de disociere heterolitică.

In cazul unor reacţii de oxido-reducere sau cu transfer de grup are loc colegarea -proces invers disocierii homolitice:

$$A\cdot + \cdot B \rightleftharpoons A:B$$

Din punct de vedere al mecanismului de reacţie , o reacţie de substituţie este mult mai complicată decît cea prezentată anterior.

Se pot concepe două mecanisme fundamentale numite de Hughes şi Ingold S_N2 (S_E2) şi S_N1(S_E1) .

In cazul combinaţiilor complexe o reacţie de substituţie va avea loc prin mecanism S_N2 (S_E2) în cazul în care ea va cuprinde o treaptă bimoleculară, determinantă de viteză ,în

care un reactant nucleofil deplasează un altul :

$$Y + M - X \longrightarrow Y...M...X \longrightarrow Y - M + X \qquad (SN_2)$$

sau în care un reactant electrofil va deplasa un altul :

$$M' + M - X \longrightarrow M'...X...M \longrightarrow M' - X + M \qquad (SE_2)$$

Trebuie să accentuăm asupra faptului că acest tip de substituţie cuprinde o stare de tranziţie în care numărul de coordinaţie al metalului sau al ligandului creşte cu o unitate.

In acest caz are loc o orientare sterică definită a tuturor grupelor cuprinse în proces.

Dacă mecanismul reacţiei de substituţie este $SN_1(SE_1)$, aici intervin două trepte din care prima este o disociere heterolitică mimoleculară lentă iar următoarea reacţie este rapidă de coordinare fie a metalului , fie a ligandului cu un al doilea reactiv :

$$M - X \underset{}{\overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons}} M^+ + X^-$$
$$M^+ + Y \overset{\text{repede}}{\rightleftharpoons} MY \qquad (SN_1)$$
$$M - X \overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons} M^+ + X^-$$
$$X^- + M'^+ \overset{\text{repede}}{\rightleftharpoons} M' - X \qquad (SE_1)$$

In treapta determinantă de viteză numărul de coordinaţie al metalului (sau al ligandului) scade cu o unitate.

In soluţii apoase compuşii coordinativi pot participa la numeroase tipuri de reacţii chimice dintre care mai importante sînt :

- reacţii de hidroliză acidă (aquaţie) ;
- reacţii de hidroliză bazică (olaţie) ;
- reacţii de anataţie
- reacţii de schimb al liganzilor, pe baza efectului trans .

VI.2. Reacţii de hidroliză

Combinaţiile complexe solubile în apă la interacţia cu acest agent nucleofil destul de puternic pe lîngă fenomenul de dizolvare şi disociere participă şi la reacţii de hidroliză

care după natura produsului de reacție și nu după caracterul acid sau bazic al mediului pot fi de hidroliză acidă sau bazică.

a) Reacțiile de hidroliză acidă sau aquație sînt foarte frecvente cu mecanisme destul de simple și constau din înlocuirea unui ligand anionic din sfera I cu o moleculă de H_2O rezultînd un aquacomplex :

$$[MXA_5]^{n+} + H_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)A_5]^{(n+1)+} + X^-$$

Se consideră că fenomenul descris s-ar datora solvatării parțiale a liganzilor anionici fapt ce favorizează îndepărtarea lor din complex.

b) Reacțiile de hidroliză bazică (olație) au loc cu baza conjugată a apei , ionul OH^- , produsul de reacție fiind un hidroxocomplex :

$$[MXA_5]^{n+} + OH^- \rightleftharpoons [M(OH)A_5]^{n+} + X^-$$

Ele au importanță pentru aplicabilitatea lor în sinteza unor clase de combinații complexe.

a) <u>Reacții de hidroliză acidă</u> (aquația).

Aceste reacții sînt mult întîlnite la mono și diacido complecșii M^{n+} tranzionale , mai ales la complecșii anionitici ai Cr(III), Co(III), Rh(III),Pt(IV) . In acest caz ele sînt ușor accesibile, dau produși colorați și pot fi urmărite ușor cu diverse metode fizico-chimice.

Din punct de vedere cinetic ele sînt reacții de ordin I, viteza de reacție depinde numai de concentrația complexului și au loc prin mecanism SN_1 .

Ele au loc în două trepte :

$$[CoCl_2(NH_3)_4]^+ + H_2O \rightleftharpoons [CoCl(H_2O)(NH_3)_4]^{2+} + Cl^-$$

$$[CoCl(H_2O)(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{3+} + Cl^-$$

In general hidroliza acidă se desfășoară cu viteze lente în treapta întîi.

Sarea Reinecke și analogii săi $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$ au stabilitate limitată din cauza descompunerii pe baza unei reacții de aquație studiată de Adamson :

$$[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^- + H_2O \underset{}{\overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons}} [Cr(NCS)_3(H_2O)(NH_3)_2] + SCN^-$$

$$[Cr(NCS)_3(H_2O)(NH_3)_2] + H_2O \overset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons} [Cr(NCS)_2(H_2O)(NH_3)_2]^+ + SCN^-$$

$$[Cr(NCS)_2(H_2O_2(NH_3)_2]^+ + H_2O \overset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons} [Cr(NCS)_2(H_2O)_3(NH_3)_2]^{2+} + SCN^-$$

$$[Cr(NCS)(H_2O)_3(NH_3)_2]^{2+} + H_2O \overset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons} [Cr(H_2O)_4(NH_3)_2]^{3+} + SCN^-$$

Viteza globală a reacției este determinată de reacția din prima treaptă care are loc cu viteză cea mai scăzută , urmată de substituirea rapidă în celelalte trepte.

Factori care influențează aquația

a) Natura ionului central

S-a constatat experimental că vitezele de aquație ale complecșilor ionilor d^3 (Cr) sînt în general mai mari decît la cele d^6 (Co(III)). La Ru(III), Rh(III) vitezele sînt mai mici iar la Ir(III) cu patru ordine de mărime mai lente ca la Co(III).

Deci ordinea de scădere a vitezei de aquație este dată de seria :

Cr(III) > Co(III) > Ru(III) > Rh(III) > Ir(III)

Comportarea aceasta este perfect coordonată cu teoria cîmpului cristalin care indică valori Δ ($10Dq$) cu 50 % mai mari la metale 4d față de 3d și de 2 ori mai mari la 5d față de 4d .

b) Natura ligandului substituit și a celorlalți liganzi

S-a constatat că viteza reacției de aquație depinde de natura liganzilor ce nu participă la schimb (inerți).

Pe de altă parte se observă odată cu scăderea caracterului bazic al anionului , se produce și o labilizare a legăturilor M-X .

Ordinea de reactivitate, respectiv de creștere a vitezei de hidroliză este pentru X^- :

$$F^- < Cl^- < Br^-$$

c) Sarcina efectivă a ionului complex , influenţează reacţia de hidroliză acidă în sensul că : pe baza unor efecte electrostatice este mai dificilă eliminarea unui ligand anionic din sfera I pozitivă cu cît sarcina sa este mai mare.

B. Reacţii de hidroliză bazică (olaţia)

Ionul OH^- se deosebeşte de alţi agenţi nucleofili prin aceea că are influenţă mare asupra vitezei de eliberare a ionilor halogenură şi a altor liganzi labili din sfera de coordinare.

Procesul cel mai studiat este cel realizat pe compuşi de tipul $[CoX(NH_3)_5]^{2+}$.

Au fost propuse două mecanisme :

1) Ingold consideră că în mediu bazic hidroliza foarte rapidă a complecşilor anionitici are loc pe baza unui mecanism SN_2 prin atacul direct al OH^- asupra complexului , cu formarea hidroxocombinaţiei :

$$[CoX(NH_3)_5]^{2+} + OH^- \xrightleftharpoons{rapid} [Co(OH)(NH_3)_5]^{2+} + X^-$$

2) Garrick, Basolo, Pearson admit că mai întîi are loc un echilibru rapid între ionul complex şi baza conjugată (OH^-) , SN_1 , cu obţinerea unui complex cu ligand NH_2^-, $[CoX(NH_2)(NH_3)_4]^+$ urmat de eliminarea prin disociere a ionului X^- şi formarea unei specii nesaturate coordinativ , care se aquatizează rapid şi dă hidroxocompusul :

$$[CoX(NH_3)_5]^{2+} + OH^- \xrightleftharpoons{rapid} [CoX(NH_2)(NH_3)_4]^+ + H_2O$$

$$[CoX(NH_2)(NH_3)_4]^+ \xrightleftharpoons{lent} [Co(NH_2)(NH_3)_4]^{2+} + X^-$$

nesaturat coordinativ

$$[Co(NH_2)(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons{rapid} [Co(OH)(NH_3)_5]^{2+}$$

Vitezele de reacţie ale hidrolizei bazice nu sînt identice cu cele ale hidrolizei acid. Ele scad în ordinea:

$$Ru(III) > Co(III) \gg Cr(III) > Rh(III)$$

De asemeni s-a observat că eliminarea liganzilor X^- anionic din sfera I se face cu atît mai uşor cu cît sarcina pozitivă a ionului complex este mai mare . Deci şi aici se observă un efect contrat procesului de la hidroliza acidă.

C. Reacţii de anataţie

Sînt reacţii inverse aquaţiei şi constau din înlocuirea parţială sau totală a apei coordinate din sfera aquacomplexului metalic tranziţional cu liganzi anioniţi, (X^- halogeni) sau molecule neutre (NH_3, RNH_2 etc).

Apa, ligand slab poate fi uşor înlocuită cu alte grupări cu proprietăţi nucleofile mai pronunţate. Reacţii au loc în condiţii blînde. Ele sînt reacţii de ordin I şi decurg prin mecanism disociativ SN_1, viteza lor fiind în principal independentă de natura ligandului.

Totuşi, factori ca bazicitatea ligandului sau sarcina crescută a M^{n+} influenţează procesul.

Ca exemplu pentru acest gen de reacţii putem da reacţia aquapentaminei de Co(III) :

$$[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+} + X^{n-} \rightleftharpoons [CoX(NH_3)_5]^{(3-n)+} + H_2O$$

$X^- = Cl^-$, NO_3^-, SO_4^{2-} , ClO_4^- , etc

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ tratat cu soluţie apoasă de KSCN, prin substituire treptată a moleculelor de apă cu ioni NCS^- se obţine o serie de compuşi de tip Werner - Mielatti :

$$[Cr(NCS)(H_2O)_5]^{2+} \; ; \; [Cr(NCS)_2(H_2O)_4]^{+} \; ; \; [Cr(NCS)_3(H_2O)_3] .$$

. . . . $[Cr(NCS)_6]^{3-}$

Studii ale reacţiilor de anataţie s-au făcut pe un număr foarte mare de compuşi complecşi de Co(III), Ru(II), Ru(III) etc.

D. Principiul influenţei în trans a liganzilor

Cercetările efectuate asupra reacţiilor de schimb ale liganzilor din sfera de coordinare a unei combinaţii complexe au arătat că acestea nu se desfăşoară la întîmplare ci decurg preferenţial.

In prevederea şi dirijarea acestor reacţii se lucrează azi pe baza principiului influenţei reciproce a liganzilor în trans.

Deci apare ca foarte interesantă urmărirea efectelor pe care le produce un ligand din sfera de coordinare a unei combinaţii complexe şi transmiterea acestor efecte asupra altor

liganzi prin intermediul ionului metalic central.

Incă de la primele studii efectuate asupra compuşilor coordinativi s-a observat că tăria legăturii formate de un ligand - deci labilitatea sa - poate fi foarte serios afectată de prezenţa altor liganzi din molecula considerată.

Astfel de efecte au fost observate pentru prima oară la combinaţiile Pt(II) cu configuraţie plan pătrată. Acest lucru a fost posibil deoarece combinaţiile Pt(II) sînt foarte stabile şi nu suăr modificări stereochimice în timpul reacţiilor de substituţie.

Principiul a fost enunţat în anul 1926 de Cernelaer care a denumit fenomenul drept principiul influenţei în trans. El poate fi deci definit astfel : Liganzii coordinaţi în sfera interioară a combinaţiilor complexe se influenţează reciproc cu condiţia ca ei să se găsească în poziţia trans unul faţă de celălalt.

Deşi acest principiu, aşa cum am mai menţionat, a fost dat pentru combinaţiile Pt(II), ulterior s-a constatat că el este valabil şi pentru combinaţiile Pt(IV), Pd(II), Ir(III), Rh(III) şi altor metale.

Putem afirma că acest principiu se aplică de fapt tuturor combinaţiilor complexe cu structură plană sau octaedrică, adică acelor combinaţii complexe în care poziţia trans trebuie înţeleasă în sensul că substituienţii respectivi sînt separaţi între ei prin atomul central.

Recunoaşterea acestui principiu al influenţei în trans nu înseamnă de loc că această interacţiune ar fi singura posibilă în cadrul sferei de coordinare a unui complex. Este de la sine înţeles faptul că grupele aflate în poziţie cis pot şi trebuie să se influenţeze reciproc. Totuşi în toate cazurile studiate s-a constatat că această influenţă în cis este slabă şi are o importanţă mai mică în determinarea proprietăţilor combinaţiilor complexe.

Experimental ,influenţa în trans se manifestă prin faptul că moleculele sau radicalii aflaţi în poziţie trans faţă de grupele cu transinfluenţă mare pot fi mai uşor substituiţi, , intră mai uşor în reacţii de sublu schimb şi legătura lor este mult mai puţin covalentă decît aceea a liganzilor care nu sînt supuşi acestei transinfluenţe.

Iată cîteva exemple :

In combinaţiile care conţin cational complex $[Pt(NH_3)_3NO_2]^+$ una din moleculele de NH_3 poate fi foarte uşor înlocuită în soluţie sub acţiunea altei grupe. In acest caz se va forma totdeauna combinaţia care conţine novogrupă în poziţia trans faţă de NO_2 :

- încălzind pe cale uscată $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_2$ se obţine numai trans dinitrodiamino Pt(II) :

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NO_2 \end{matrix}\right] NO_2 \xrightarrow{t^\circ} \left[\begin{matrix} O_2N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NO_2 \end{matrix}\right]^\circ + NH_3$$

Deci, molecula de NH_3 aflată în trans faţă de NO_2^- este mai slab legată decît celelalte două .

- s-a observat de asemeni că prin acţiunea aminelor sau amoniacului asupra tetraacidoplatiniţilor $K_2[PtX_4]$ se formează diacidodiamine cu conformaţie cis (regula lui Peyrone). Pe de altă parte prin scindarea tetraminelor $[PtA_4]X_2$ se formează diacidodiamine cu configuraţie trans (regula lui Jörgensen).

- dacă tratăm cu NH_3 sarea $K_2[PtCl_4]$ se obţine în prima etapă monoamina $K[PtCl_3NH_3]$ cu structura :

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & Cl \end{matrix}\right]^-$$

Deoarece se constată că NH_3 are o influenţă în trans mai redusă decît Cl^- , atomul de clor aflat în trans faţă de NH_3 va fi mai strîns legat de Pt(II). De aceea următoarea moleculă de NH_3 va pătrunde firesc în una din poziţiile ocupate de cei doi Cl mai labilizate dînd cisdiamine :

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & Cl \\ & Pt & \\ H_3N & & Cl \end{matrix}\right] \quad \text{(Peyrone)}$$

- la scindarea HX tetraminelor $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ intermediar se obţine o triamină $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$:

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & Cl \\ & Pt & \\ H_3N & & NH_3 \end{matrix}\right]^+$$

Clorul cu influenţă trans mai mare va labiliza molecula de NH_3 aflată în trans faţă de el şi astfel se va obţine diamina-trans :

$$\begin{bmatrix} H_3N & & Cl \\ Cl & Pt & NH_3 \end{bmatrix} \quad \text{(Jorgensen)}$$

Desfăşurarea acestor două reacţii este determinată deci de raportul transactivităţilor celor doi liganzi $Cl^- > NH_3$ şi în general $X^- > A$ (amină).

Această regulă empirică care arată influenţa reciprocă a liganzilor aflaţi în poziţie trans unul faţă de altul a permis pe de o parte :

a) interpretarea rezultatelor obţinute în reacţiile chimice ale combinaţiilor Pt(II)- ;

b) pe de altă parte a constituit o metodă de obţinere a unui număr mare de combinaţii complexe noi. Reacţiile au putut fi conduse după dorinţă ţinînd cont de influenţa în trans a reactanţilor.

De exemplu - Gelman a tratat combinaţia $K_2[PtCl_4]$ cu etilenă obţinînd sarea lui Zeise $K[PtC_2H_4Cl_3]$. Prin tratarea şi cu o amină se obţine trans $[PtC_2H_4ACl_2]$ aceasta pentrucă etilena are o influenţă în trans mai mare decît Cl^- :

$$\begin{bmatrix} Cl & & Cl \\ Cl & Pt & Cl \end{bmatrix}^{2-} + C_2H_4 \longrightarrow \begin{bmatrix} Cl & & Cl \\ Cl & Pt & C_2H_4 \end{bmatrix}^- \xrightarrow{A} \begin{bmatrix} A & & Cl \\ Cl & Pt & C_2H_4 \end{bmatrix}$$

Admiţînd că tioureea are o influenţă trans puternică Kurnakov a arătat modul diferit de a reacţiona cu tioureea al celor două modificaţii cis şi trans a combinaţiei $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:

$$\begin{bmatrix} Cl & & NH_3 \\ Cl & Pt & NH_3 \end{bmatrix} + \text{tio} \longrightarrow \begin{bmatrix} H_3N & & \text{tio} \\ H_3N & Pt & \text{tio} \end{bmatrix} Cl_2 \quad +2\text{tio} \longrightarrow \begin{bmatrix} \text{tio} & & \text{tio} \\ \text{tio} & Pt & \text{tio} \end{bmatrix} Cl_2$$

nestabil ;
neizolabil

Datorită influenţei trans puternice a tiourei moleculele de NH_3 aflate în trans vor fi uşor înlocuite de tiouree în exces . Produsul intermediar este foarte nestabil şi nu a putut fi izolat . Tratînd însă combinaţia trans :

$$\begin{bmatrix} NH_3 & & Cl \\ Cl & Pt & NH_3 \end{bmatrix} + 2\text{tio}$$

se înlocuiesc radicalii acizi cu formarea combinaţiei :

$$\begin{bmatrix} H_3N & & \text{tio} \\ \text{tio} & Pt & NH_3 \end{bmatrix} Cl_2$$

tio = tiouree $\left(S = C \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right)$

Aici moleculele de NH_3 nu sînt labilizate de tiouree şi reacţia se opreşte [illegible].

Rezultate asemănătoare se obţin pentru cazul în care combinaţiile cis şi trans $Pt(NH_3)_2Cl_2$ sînt tratate cu tiosulfat. Au fost conduse nenumărate asemenea reacţii şi liganzii au fost aranjaţi într-o serie a influenţei lor în trans :

$$CN^-,\ CO,\ C_2H_4,\ NO > SC(NH_2)_2,\ PR_3,\ SR_2 > NO_2^- > I^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > NH_3,\ Py,\ RNH_2 > OH^- > H_2O$$

In funcţie de poziţia liganzilor în această serie se pot conduce în sensul dorit reacţiile unor astfel de combinaţii complexe.

Pentru a aprecia efectul exercitat de un ligand L asupra ligandului X aflat în trans faţă de acesta s-au efectuat studii cinetice, de raze X, spectre IR etc .

- S-a urmărit mai întîi cinetica reacţiilor de substituţie a combinaţiilor complexe de Pt(II). Grinberg şi colab. au efectuat primele studii de acest fel în sistemele $[PtX_4]^{2-}$ unde $X = SCN^-, I^-, Br^-, Cl^-$, unde X^* = ion marcat.

Din aceste studii s-a observat că viteza de schimb scade în ordinea scăderii stabilităţii combinaţiei respectiv combinaţia cea mai stabilă din punct de vedere termodinamic este cea mai labilă din punct de vedere cinetic.

Grinberg consideră că labilitatea mare a combinaţiilor $[Pt(CN)_4]^{2-}$ se datoreşte efectului trans mare al grupei CN^-.

De altfel studii mai numeroase au arătat că ordinea descreşterii vitezei de schimb :

$$\xrightarrow{\text{scade viteza de schimb}}$$
$$CN^- > I^- > Br^- > Cl^-$$
$$\xrightarrow{\text{scade efectul trans}}$$

este şi ordinea descreşterii efectului trans a acestor liganzi.

Făcînd ipoteza că efectul trans al unui ligand L conduce la slăbirea legăturii Pt-X ne vom aştepta ca lungimea acestei legături să crească cu creşterea efectului trans a lui L . Studiile de raze X au permis măsurarea precisă a lungimii legăturii Pt-X .

Din datele obținute reiese că în general lungimea acestei legături (Pt-X) crește cu efectul trans al ligandului L .

Se pot unele exemple în combin. $K[Pt(NH_3)Br_3]$ lungimea legăturii Pt-Br este diferită după cum Br^- este în trans față de NH_3 (2,42 Å) sau față de Br^- (2,7 Å). 2,42 = suma razelor , cealalată valoare este mult mai mare.

Pe de altă parte există și unele abateri de la regulă: combinația trans $[Pt(C_2H_4)NH(CH_3)_2Cl_2]$ are lungimea legăturii Pt-N 2,o2 Å normală deși etilena are un efect trans foarte puternic. Comportarea aceasta s-a explicat prin presupunerea că liganzii cu influență în trans mare nu afectează legăturile σ , dar modifică legăturile π din sistem.

Aceasta înseamnă că în sistemele în care legătura între M^{n+} și ligandul în trans are un oarecare caracter de legătură π , concurența pentru astfel de legături între L inițial și etilenă, acceptor π puternic , va reduce caracterul de dublă legătură cu L și deci lungimea M-L va crește.

Se știe că legătura Pt-Cl și Pt-Br poate avea un anumit caracter de dublă legătură ; în acest caz cînd ligandul trans este C_2H_4 lungimea acestor legături M-X se mărește și se slăbește .

Cînd L este NH_3 (azotul) neputînd da legături duble cu M^{n+} legătura M-N va rămîne neschimbată sub influența trans a C_2H_4.

Dacă pentru combinațiile plan - pătrate principiul influenței în trans este bine stabilit și studiat, existența unei astfel de influențe în combinațiile octaedrice este puțin evidentă.

Numărul combinațiilor octaedrice în care s-a observat un efect trans este foarte mic. Primele sisteme studiate au fost combinațiile Co(III) și Pt(IV) . Pentru acești compuși s-a constatat un efect trans numai în cazul în care liganzii nu sînt donori π , adică sînt fie acceptori π ca NO_2^- și SO_3^{2-} , fie liganzi care nu formează legături π (NH_3, H_2O) .

Pentru combinațiile cu liganzi ce pot forma cu ionul central legături π dobore se constată un efect cis . S-a stabilit și pentru combinațiile octaedrice o serie a liganzilor în funcție de influența lor trans dar ea este foarte diferită de cea a combinațiilor Pt(II).

Teorii ale efectului trans

In funcţie de mecanismul pe care se bazează, teoriile efectului trans al liganzilor se pot clasifica astfel :

1. Teorii în care factorii electrostatici au rolul principal şi în care se ţine cont de modificările ce survin în urma polarizării liganzilor şi legăturii covalente (aici accentul se va pune pe stabilirea legăturii ligandului intrat în trans) - efect termodinamic .

2. Teorii în care factorul cel mai important este formarea legăturii π , adică polarizarea ionului metalic prin legătura π dativă . In acest caz se pune accent pe stabilitatea stării de tranziţie în reacţiile de deplasare bimoleculară. După aceste teorii se consideră că efectul trans poate fi controlat cinetic.

Observaţie : Ultima teorie se aplică numai pentru combinaţiile complexe cu liganzi care pot forma legături π dative .

Teoria polarizării

1. In anul 1932 , A.A. Grinberg a interpretat fenomenul influenţei trans luînd în considerare polarizabilitatea diferită a grupelor coordinative care atrage după sine deplasarea centrului de greutate a sarcinilor (pozitive + şi negative) - din ionul complex.

Intr-un compus de forma $PtCl_4^{2-}$ sarcinile sînt plasate simetric în pătrat. Inlocuind un ion Cl^- cu un alt ligand mai puternic polarizabil (Br^-, I^-), polarizabilitatea mai mare a ionului nou va deplasa centrul de greutate al în direcţia substituentului aflat în trans faţă de ionul introdus şi totodată în va labiliza.

2. Nekrasov a utilizat ideea dipolului indus în ionul central şi a dat o reprezentare intuitivă a fenomenului . Ionul Pt^{2+} induce un dipol în fiecare substituent coordinat iar fiecare ligand induce un dipol în ionul central. La $PtCl_4^{2-}$ structura fiind simetrică dipolii induşi în ionul de Pt^{2+} de către Cl^- se compensează reciproc şi în ionul central nu este dipol .(figura VI.1).

Introducînd însă în sfera de coordinare un ligand Y mai puternic polarizabil , dipolmomentul indus de al în ionul Pt^{2+}

nu va mai putea fi compensat de substituentul X aflat în partea opusă şi astfel în ionul central ia naştere un dipol.

3. Cerniaev şi Gellman au observat că liganzii cu efect trans puternic (C_2H_4, CO, NO) formează cu ionul metalic legături covalente tari.

Avînd în vedere aceste observaţii ei au presupus că efectul trabs al unui ligand va fi cu atît mai mare cu cît legătura lui cu ionul metalic va avea un caracter covalent mai puternic. Aceşti liganzi se caracterizează prin electronegativitate mică şi o tendinţă accentuată de a transfera electroni spre ionul central.

S-a mai constatat de către Cearneaev şi Gellman că liganzii cu trans activitate mare - molecule nesaturate, (CO,NO) - formează cu ionul central legături cu caracter pronunţat covalent . De aceea ei consideră că efectul trans al unui ligand va fi cu atît mai mare cu cît lehătura acestuia cu ionul central va fi mai covalentă. In general aceşti liganzi au electronegativitate mică şi tendinţă pronunţată de a transfera electronii spre ionul metalic central.

De asemenei, Grinberg a constatat şi prezenta proprietăţile reducătoare la aceşti liganzi cu efect trans puternic.

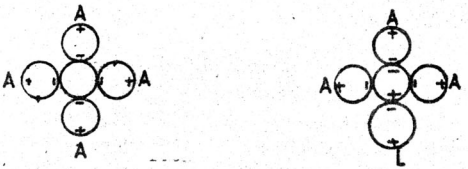


Figura VI.1.

Ca o concluzie a acestei teorii ar fi că grupările legate mai puternic covalent provoacă creşterea polarităţii legăturii pentru ligandul opus.

Teoria legăturii π

Datorită faptului că mulţi liganzi cu activitate trans foarte mare se caracterizează prin proprietatea de a forma legături π (C_2H_4 , PR_3 ,CO) cu metalul central, s-a considerat că formarea legăturii π trebuie să joace un rol important

în determinarea efectului trans al liganzilor.

Chott şi Orgel au propus o astfel de interpretare .

In combinaţiile complexe plan pptrate, arată ei, mecanismul probabil după care au loc reacţiile de substituţie trebuie să fie de tip S_N2

In astfel de sisteme deci substituţia ligandului situat în trans faţă de un ligand trans activ apare nu ca o slăbire a legăturii metal-ligand ci ca o urmare a scăderii energiei stării intermediare a " complexului activat " cu număr de coordinaţie 5 .

In cazul cînd unul din liganzi într-o combinaţie plan pătrată are o orbitală liberă, capabilă să dea cu ionul metalic central o legătură $\overline{\pi}$, poziţia trans faţă de acesta va fi considerabil influenţată .

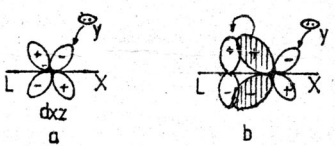


Fig. VI.2.
Ligandul L scade densitatea de electroni în vecinătatea ligandului X

Reprezentăm o secţiune de-a lungul axei L-Pt-X perpendiculară pe planul xy al unei combinaţii plan pătrate.

Considerăm că L poate forma legături $\overline{\pi}$. Formarea legăturii $\overline{\pi}$ determină deplasarea densităţii electronice din orbitala dxz în direcţia ligandului L, iar în poziţia trans faţă de acesta se realizează o reducere a densităţii electronice .Legătura Pt-X se va rupe mai uşor.

Astfel ligandul L nu poate forma legături $\overline{\pi}$, densitatea electronică în orbitala dxz nu e perturbată şi în aceste condiţii apropierea unui ligand Y este împiedicată de densitatea electronică a norului electronic dxz şi dyz .

Conform acestei teorii efectul trans este deci o consecinţă a scăderii energiei de activare a " complexului activat " fapt ce conduce la substituţia în trans.

După efectele $\overline{\pi}$ pe care le pot dezvolta Langford şi Gray au stabilit o ordine a liganzilor :

C_2H_4 , CO > CN^- > NO_2 > SCN^- > | I^- > Br^- > Cl^- > NH_3 > OH^-

cu orbitale moleculare π libere şi stabile | cu orbitale π disponibile mai puţin stabile (efect trans π mai mic).

Teoria aceasta are o aplicare limitată deoarece ea nu poate explica originea efectului trans în cazul în care ligandul trans activ nu are posibilitatea de a forma legături π.

Pentru a rezolva aceste neajunsuri ale teoriei caută să o extindă şi pentru liganzii dare nu posedă orbitale π libere . El porneşte de la ideea că afirmaţia despre lipsa unor astfel de orbitale libere într-un ligand oarecare este de fapt convenţională, deoarece în orice sistem se pot găsi stări excitate, ale căror funcţii Ψ să aibă simetria necesară pentru formarea orbitalelor π.

El consideră că o acţiune stabă trans este legată de posibilităţile reduse de folosire a orbitalelor π pentru acceptarea electronilor .

Efectul trans σ

Faptul că din datele experimentale a reieşit că ionul H^- şi gruparea alchil au un efect trans foarte mare a condus la concluzia că o contribuţie importantă la acest efect pe lîngă interacţia π o aduce şi interacţia σ . In acest caz se recurge la legătura covalentă puternică sau la o polarizare puternică pentru explicare.

Transferul de electroni $\left(H^- \longrightarrow M^{n+}\right)$ de la aceşti liganzi la atomul central va labiliza ligandul situat în trans .

Acest transfer de sarcină de-a lungul coordonatei H-Pt-X, ar trebui să conducă la o lugime mai mare a legăturii metal-ligand în trans , De fapt s-a constatat experimental că aşa este.

In combinaţiile de forma trans $\left[PtHBr(PEt_3)\right]$ nici legăturile Pt-H nici Pt-Cl nu au componente importante şi atunci efectul trans mare al H mai mare decît cel al clorului reese că rezultă dintr-un efect σ , deci dintr-un efect inductiv care este puternic orientat către poziţia trans.

VI.3. REACTII DE ADITIE ALE COMBINATIILOR COMPLEXE

Este bine ştiut faptul că prin coordinare liganzii îşi modifică într-o oarecare măsură comportarea lor generală. De aceea acest proces poate fi utilizat pentru a activa unele molecule , îndeosebi moleculele mici, Activate fiind, prinn coordinare, ele vor putea participa la reacţii de oxidare, carbonilare şi alte reacţii de mare importanţă practică .

Dezvoltarea acestui domeniu din chimia coordinativă a permis elucidarea unor probleme de bază ale catalizei heterogene şi enzimatice.

Un pas important înainte în acest domeniu l-a constituit descoperirea activării reversibile a unor molecule covalente ca H_2, O_2, N_2 etc de către combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale în soluţie.

S-a constatat că există un mare număr de complecşi care participă la reacţii de adiţie oxidativă şi sînt implicaţi la procesele de cataliză omogenă.

De mare importanţă pentru realizarea unor asemenea reacţii este cunoaşterea capacităţii ionului central de a-şi modifica numărul de coordinare şi posibilitatea de a suferi modificări structurale detaliate.

In plus, activarea de către complecşi a moleculelor mici permite interpretarea chemiă sorbţiei moleculelor pe suprafaţa metalelor în termenii coordinării lor la atomii metalici situaţi la suprafaţă .

Din cercetările efectuate pînă în prezent apare clar faptul că procesele de coordinare şi chemiosorbţie sînt bazate pe interacţii electronice asemănătoare.

Proprietatea combinaţiilor complexe de a participa la reacţii de adiţie are importanţă mare în sinteza organică.

Principalele aspecte care merită discutate în legătură cu reacţiile de adiţie ale combinaţiilor complexe sînt :

1. dependenţa reactivităţii combinaţiilor complexe de factorii electronici ;
2. reversibilitatea reacţiilor de adiţie ;
3. mecanismul reacţiilor de adiţie
4. tipurile principale de reacţii de adiţie discu-

tate în funcţie de configuraţia ionului central ;

5. aplicarea lor la sinteza organică şi în cataliză.

Caracterizarea reacţiilor de adiţie

Combinaţiile complexe care pot adiţiona molecule mici sînt coordinativ nesaturate sau pot genera prin disociere în soluţie specii nesaturate. Ele conţin în sfera de coordinare liganzi slabi : fosfinic, arsenic, CO . Aceşti liganzi generează un asemenea cîmp încît densitatea electronică localizată pe orbitalele metalice este foarte polarizabilă.

Interesant este să se precizeze în primul rînd proprietatea combinaţiilor complexe numită " nesaturare coordinativă"

In cazul metalelor de tranziţie se poate face o corelaţie între configuraţia d^n a ionului metalic şi saturarea coordinativă . De exemplu, pentru ioni cu configuraţie d^6 , hexacoordinarea reprezintă structura saturată din punct de vedere coordinativ, pentru cei d^8 şi d^{10} pentra şi tetracoordinarea sînt specifice.

Dacă asemenea ioni metalici formează complecşi cu număr mai mic de coordinare decît cel anunţat mai sus ele devin disponibile pentru participarea la unele reacţii de adiţie . In aceste cazuri există poziţii vacante în sfera de coordinare. Nesaturarea coordinativă poate fi uneori înlăturată prin formarea combinaţiilor cu punţi (halogen, OH^-, S^-) .

Poate exista însă şi o altă situaţie şi anume aceea a unui complex saturat coordinativ care totuşi să participe la reacţiile de adiţie. In acest caz trebuie să se creeze o poziţie de coordinare vacantă prin eliminarea unui ligand.

- Carbonilii metalici de tipul $Fe(CO)_5$ pot fi aduşi la nesaturare prin acţiunea unei energii (iradiere, încălzire)

$$Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Fe(CO)_4 + CO \qquad \text{(disociere)}$$

- Alte ori combinaţiile complexe saturate coordinativ în soluţie, suferă un proces de disociere fără energie suplimentară :

$$M(PPh_3)_4 \longrightarrow M(PPh_3)_2 + 2\ PPh_3 \qquad (M = Pd, Pt)$$

Speciile dicoordinate sînt foarte reactive şi pot participa la reacţii de adiţie.

Se ştie că procesul de coordinare al unui ligand la ionul central este pe de o parte un transfer de sarcină $L \rightarrow M(\sigma)$ şi de la $M \rightarrow L$ (π) . In unele cazuri ultimul proces este foarte important .

S-a încercat o corelare a interacţiei π cu potenţialele de ionizare ale metalelor sau ionilor lor în stare gazoasă.

Ulterior s-a constatat că reactivitatea coordinativă se poate corela cu energia promovare a electronilor din orbitalele (n-1)d (orbitale ocupate slab liantă $(n-1)dz^2$) în orbitala np (np_z vacantă .

Aceste energii de promovare sînt mai mici decît potenţialul de ionizare $(n-1)d^{10} \longrightarrow (n-1)d^9$ şi se corelează mai bine cu energiile cerute în reacţiile de coordinare.

Deci, energia de separare între orbitala ocupată $(n-1)dz^2$ şi orbitala vacantă np_z este factorul electronic predominant care determină reactivitatea unui complex.

Este normal să ne aşteptăm ca tendinţa combinaţiilor complexe de a lua parte al reacţiile de adiţie să fie dependentă de natura atomului central şi cea liganzilor.

Dacă combinaţia se realizează cu liganzi puternic donori atunci se va constata o creştere a densităţii electronice pe metal şi deci va apare tendinţa combinaţiei respective de a participa la reacţii de adiţie.

Existenţa în moleculele lor a unor liganzi π acceptori din contra , vor micşora această tendinţă.

Adiţionarea moleculelor mici de către combinaţiile complexe ale metalelor de tranziţie se poate face prin două tipuri generale de reacţii :

- disociere coordinativă
- adiţie coordinativă

In primul caz are loc disocierea moleculei care se coordinează concomitent cu oxidarea metalului central :

$$[M(PPh_3)_2] + XY \rightleftharpoons [M(PPh_3)_2(X)(Y)] \qquad M = Pd, Pt, Ni \quad d^{10} \longrightarrow d^8$$

In al doilea caz moleculele care se coordinează nu sînt disociate şi starea de oxidare a metalului nu se modifică :

$$[M(PPh_3)_2] + XY \rightleftharpoons [M(PPh_3)_2(XY)] \qquad M = Ni, Pd, Pt$$

Trebuie menţionat în sfîrşit faptul că reacţiile de adiţie la care participă combinaţiile complexe ale metalelor de tranziţie au o particularitate care le deosebeşte de cele ale metalelor netranziţionale şi anume reversibilitatea lor.

Forţa motrice a reversibilităţii lor constă în proprietatea metalelor tranziţionale de a funcţiona atît ca donori cît şi ca acceptori de electroni faţă de substanţele organice.

Prima etapă în aceste reacţii (coordinarea moleculei) cere existenţa unei orbitale p sau a unui ligand sp a metalului , parţial vacant care să realizeze cu molecula care se coordinează o legătură σ . Deci este posibil în acest caz , un transfer ulterior de sarcină de la metal la molecula liganduluí pentru a forma legătura π M → L .

Dacă molecula care coordinează nu posedă orbitale antilegătură cu energie destul de coborîtă (H_2,HCl) va avea loc disocierea acesteia , densitatea d a metalului transferîndu-se la elementul mai electronegativ. Această creştere a densităţii electronice ce va popula orbitalele de antilegătură ale moleculelor ce coordinează va favoriza disocierea.

Dacă molecula din contra posedă orbitale de antilegătură cu energie destul de joasă va avea loc adiţia coordinativă şi densitatea electronică d a metalului se va transfera la moleculă prin mecanism π.

Adiţia oxidativă

Adiţia oxidativă este, se pare, o caracteristică generală a combinaţiilor complexe ale metalelor de tranziţie care sînt coordinativ nesaturate. Cele mai studiate sînt cele la care metalul central are configuraţie d^8 sau d^{10} .

Se cunosc astfel de reacţii pentru Ru(0), Fe(0),Co(I), Rh(I),Ir(I),Pt(II).

Dintre moleculele care pot fi adiţionare de combinaţiile complexe menţionăm : H_2 , halogeni, pseudohalogeni, halogenuri alchilice, acetilene,olefine.

Prin adiţie la combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale hidrogenul molecular poate fi activat. De altfel aceasta este o etapă extrem de importantă în hidrogenarea catalitică omogenă.

S-a observat că hidrogenul se adiţionează numai la complecşii ionilor d^8 , cele d^{10} nu adiţionează hidrogen.

Acest lucru s-a explicat prin aceea că reacţia hidrogenului molecular are loc prin interacţia orbitalilor moleculari de legătură a moleculei de hidrogen cu o orbitală d vacantă (de antilegătură) a metalului. Un subnivel d saturat exclude o asemenea interacţiune. Dintre combinaţiile care au această proprietate de a adiţiona hidrogen citãm : $[RhCl(MPh_3)_3]$, M= P,As,Sb ; $[IrXCOL_2]$ unde X = Cl^-, I^-, SCN^- , L = PPh_3, PPh_2M_2 , $AsPh_3$.

Pentru combinaţii de tipul $[RhCl(MPh_3)_3]$ se ştie că, în soluţie, ele disociază (în benzen, cloroform) complet şi dau specii tricoordonate nesaturate coordinativ $[RhCl(MPh_3)_2]$. Se pare că acest intermediar explică reactivitatea mare a compusului şi posibilitatea de a participa la o adiţie oxidativă.

Un astfel de compus tratat cu hidrogen conduce la obţinerea unei hidruri de forma $[RhCl(H_2)(MPh_3)_2]$ la care a 6-a poziţie coordinată este ocupată de solvent.

Merită semnalată proprietatea unor complecşi ai IR(I) tetracoordinaţi de forma $[IrXCOL_2]$ unde X =Cl^-, I^-, SCN^- , L= PPh_3, $AsPh_3$ - de a funcţiona ca nucleofili în reacţii de adiţie.

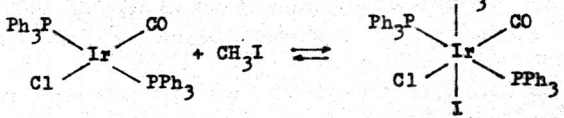
Naska a studiat reacţiile $[IrClCO(PPh_3)_2]$.Complexul adiţionează reversibil hidrogenul conform reacţiei :

$$[Ir^{I}ClCO(PPh_3)_2] + H_2 \rightleftharpoons [Ir^{III}H_2ClCO(PPh_3)_2]$$

Aceeaşi combinaţie $IrClCO(PPh_3)_2$ are proprietatea de a adiţiona şi oxidul de carbon :

$$[IrClCO(PPh_3)_2] + CO \rightleftharpoons [COIr\ Cl\ CO\ (PPh_3)_2]$$

Dintre reacţiile de adiţie ale halogenurilor de alchil cele mai studiate sînt cele ale halogenurilor de metil. In acestea are loc scindarea legăturii C X iar fragmentele CH_3 şi X se adiţionează separat :

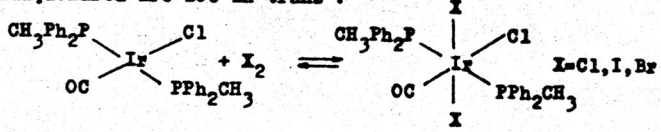


S-a constatat că multe combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale cu configuraţie d^8 şi d^{10} care prezintă proprietatea de a adiţiona molecule de H_2, X_2, HX etc au în acelaşi timp proprietatea de a cataliza o mare varietate de procese chimice.

S-a observat că în funcţie de natura moleculei care se adiţionează şi a mediului de reacţie se pot conduce adiţii cis cît şi trans.

De exemplu, pentru combinaţii de tipul trans $[IrXCOL_2]$ s-au studiat reacţiile de adiţie oxidativă a halogenilor, hidracizilor şi halogenurilor de alchil în diverşi solvenţi.

Studiile prin spectroscopie IR şi RMN au impus concluzia că adiţionarea are loc în trans :



In toţi aducţii liganzii fosfină se menţin în trans unul faţă de altul.

O serie de cercetători au observat însă că la o combinaţie complexă de genul celei de mai sus se realizează un aduct cu moleculă de forfină în poziţie cis una faţă de alta (adiţia clorurii şi bromurii de alil la trans $[IrClCO(PMe_2Ph)]_2$. In cloroform sau etanol aducţii cis izomerizează şi conduc la modificaţii cu grupele de fosfină în trans una faţă de alta.

Concluzia generală care s-a tras în urma studiilor actuale este că o adiţie generală trans poate avea loc printr-o adiţie iniţială cis cu izomerizare ulterioară.

Reactivitatea liganzilor coordinaţi

Un domeniu de mare actualitate în chimia coordinativă îl reprezintă reactivitatea liganzilor coordinaţi deoarece aceasta are implicaţii tehnologice deosebite.

S-a constatat că prin coordinare liganzii sînt afectaţi din punctul de vedere al reactivităţii lor. Coordinarea are influenţă atît în ceea ce priveşte mecanismul cît şi viteza reacţiilor.

Din cercetările efectuate pînă în prezent s-a tras concluzia că procesul de coordinare poate masca o anumită reacţie a liganzilor sau din contra poate face ca o reacţie să se producă mult mai uşor, chiar dacă ea este puţin favorabilă din punct de vedere steric ; la fel coordinarea poate fixa ligandul într-o poziţie convenabilă anumitei reacţii, poate permite izolarea unui ligand în mod normal nestabil sub forma unor specii complexate stabile şi în sfîrşit poate activa unele molecule mici făcîndu-le apte să participe la anumite reacţii mai ales prin scindarea lor în fragmente polare sau radicalice.

Modificările observate în reactivitatea liganzilor coordinaţi se pot explica prin influenţa exercitată de ionul metalic.

Ionul metalic acţionează prin :

- protejarea părţilor sensibile ale ligandului de atomul reactanţilor ;

- prin perturbarea din punct de vedere electric a anumitor poziţii activînd ligandul şi dirijînd sensul de desfăşurare al reacţiei.

Se poate spune deci că ionul metalic afectează reactivitatea unui ligand coordinat prin : polarizarea ligandului şi prin efectul stereochimic pe care îl poate exercita.

Efectul de polarizare exercitat de un metal va modifica distribuţia de sarcină în sistemul respectiv. In acest fel se reduce bazicitatea atomilor donori cu consecinţe asupra cursului reacţiei. Un astfel de efect accelerează reacţiile cu reactivi nucleofili şi întîrzie pe cele cu reactivi electrofili.

Agenţii electrofili sînt în general oxidanţii- deci reacţiile liganzilor coordinativi cu aceştia se vor încetini.

Agenţii reducători sînt nucleofili şi deci ei vor reacţiona mult mai uşor cu liganzii coordinaţi decît cu cei liberi.

Natura legăturii metal-ligand va influenţa distribuţia densităţii de sarcină în sistemele respective .

La compuşii cu legătură M←L , σ va avea loc un transfer de electroni de la ligand la metal. Formarea legăturii de tip π M→L compensează parţial sarcina acumulată pe metal în urma formării legăturii σ .

Ionul metalic exercită şi un efect stereochimic

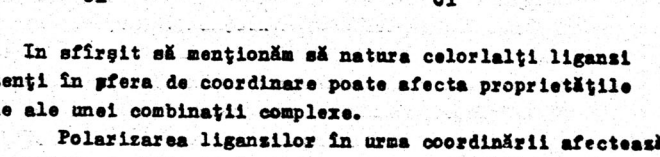
a.- ionul metalic poate fixa grupările care reacţionează în poziţii adiacente în sfera de coordinare scăzînd astfel entropia reacţiei ;

b. ionii metalici pot determina formarea unei stări de tranziţie foarte stabile şi pot deci să stabilizeze prin coordinare produşi noi.

S-a observat că procesul de coordinare alterează caracterul liganzilor prin creşterea aciditătii acestira.

De exemplu, în cazul moleculelor de H_2O şi NH_3 coordinate , datorită transferului de electroni de la moleculele respective la ionul metalic se modifică densitatea de sarcină şi creşte aciditatea acestor molecule

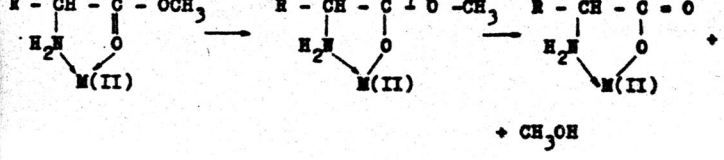
S-a observat , de exemplu, că în combinaţiile complexe cu NH_3 sau amine ce liganzi se pot face reacţii de schimb ale hidrogenului cu deuteriu în soluţie apoasă ce conţine D_2O. Se constată că schimbul are loc fără ruperea legăturii N H . La fel în complecşi ai Pt , de exemplu, aminele şi amoniacul pot fi transformate direct prin tratare cu Cl_2 în grupări cloramine :



In sfîrşit să menţionăm să natura celorlalţi liganzi prezenţi în sfera de coordinare poate afecta proprietăţile acide ale unei combinaţii complexe.

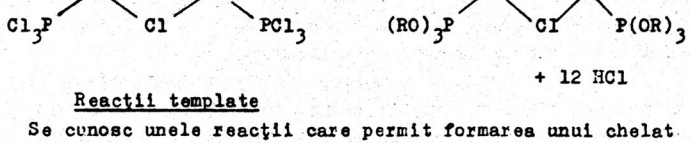
Polarizarea liganzilor în urma coordinării afectează şi reacţiile de hidroliză şi decarboxilare.

De exemplu, hidroliza esterilor aminoacizilor este catalizată de ionii unor metale bivalente ca : Ni,Zn,Cd :



Interesante de semnalat sînt reacţiile de substituţie la care pot participa combinaţiile complexe conţinînd ca liganzi atomi donori fosfa. S-a observat că halogenurile de fosfor coordinate sufăr cu uşurinţă reacţii de solvoliză în care legăturile M P nu se rup .

De exemplu, se ştie de multă vreme că unii compuşi ai Pt şi Pd ce conţin ca ligand PCl_3 participă la reacţii de solvoliză de tipul :



+ 12 HCl

Reacţii template

Se cunosc unele reacţii care permit formarea unui chelat prin unirea a două sau mai multe specii reactive care în absenţa ionului metalic nu ar reacţiona. Acestea sînt reacţiile template. Rolul de templare este al ionului metalic care orientează desfăşurarea reacţiei.

Acest tip de reacţii joacă un rol important în reacţiile de sinteză deoarece ele permit obţinerea unor compuşi macrociclici sub forma combinaţiilor lor complexe cu un ion metalic.

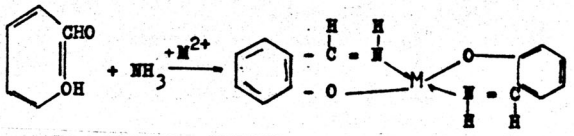
Scopul final al cercetărilor de laborator întreprinse în acest domeniu este realizarea sintezei unor sisteme asemănătoare sau identice cu cele naturale (clorofila, hemoglobina, vitamina B 12 .

Datele existente pînă în prezent atestă faptul că majoritatea reacţiilor template au loc în prezenţa Ni(II) şi Cu(II) datorită tendinţei lor de a da combinaţii complexe plan pătrate care favorizează fosrmarea sistemelor macrociclice.

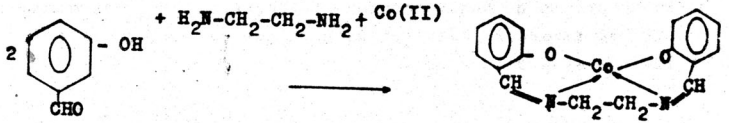
Ionii metalici de tipul Fe(II, Fe(III) care au preferinţă pentru coordinare octaedrică sînt folosiţi în sinteza unor liganzi mai complicaţi, penta şi hexadentaţii

In aceste reacţii sînt implicate poliamine cu aldehide, cetone, hidroxialdehide etc.

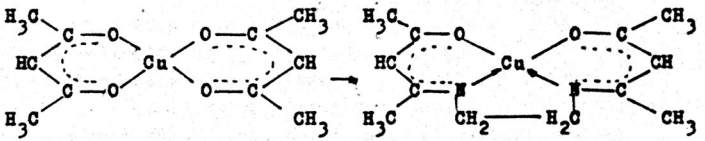
De exemplu, în prezenţa Ni(II), Cu(II),Zn(II) , salicilaldehida formează cu NH_3 o bază Schiff :



La fel are loc reacţia aldehidei salicilice cu etilendiamina în prezenţa ionului Co(II) :

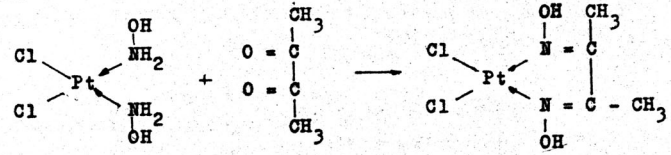


Baze Schiff tetradentate se pot obţine şi din acetilacetonă şi în prezenţa Cu(II) :

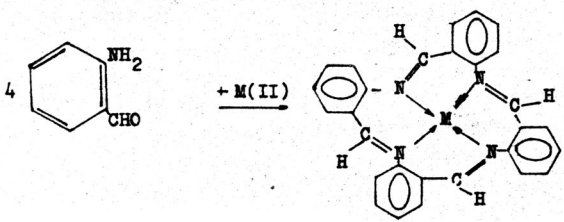


Rolul de templare al ionului metalic se utilizează în reacţiile de condensare şi adiţie. Se pare că din datele existente pînă acum reese clar că majoritatea reacţiilor template se produc în prezenţa Ni(II) şi Cu(II) dar şi în prezenţa Pt(II) Co(II) etc.

De exemplu, prin reacţii template s-au obţinut complecşi cu glioximă, prin condensarea combinaţiei $[PtCl_2(NH_4OH)_2]$ cu biacetilul :



Rolul de templare al ionului metalic se remarcă şi în cazul unor reacţii de autocondensare. Iată un exemplu, acela al aminoaldehidelor care în prezenţa unui ion metalic M(II) suferă un proces de autocondensare cu formarea unui tetramer. Trebuie să remarcăm faptul că un asemenea compus nu poate fi obţinut pe altă cale



Reacţii de inserţie

Foarte importantă şi interesantă mai ales pentru procesele de cataliză este capacitatea metalelor tranziţionale aflate în stare joasă de oxidare - de a participa la procese de inserţie şi migrare a grupelor sau fragmentelor mici.

Se numeşte reacţie de inserţie, procesul în care o grupare Y se inserează (se interpune) între metal şi un ligand coordinat iniţial la acel metal :

$$M - X + : Y \longrightarrow M - Y - X$$

Aşa se poate petrece adiţia unui compus covalent M-L la o moleculă nesaturată Y :

$$M\text{-}X + R_2C{=}CR_2 \longrightarrow M\text{-}CR_2\text{-}CR_2\text{-}X$$

(este adiţia sistemului M-X la o olefină) .

Dintre moleculele care pot să se insereze într-o legătură M-L menționăm : CO, SO_2, CS_2, HNC, hidrocarburi nesaturate (olefine, acetilene, diene).

Reacții de inserție s-au constatat pentru complecși în care se află legături M-H, M-C, M-N, M-O, M-Cl și M-M .

In funcție de mecanismul pe baza cărnia au loc reacțiile de inserție se clasifică în :

- reacții stoichiometrice în care se izolează un compus definit ;

- reacții catalitice în care M este prezent în cantități mici și catalizează reacția în două sau mai multe substraturi. -

Inserția oxidului de carbon în legătura M-C are loc după schema :

$$M\text{-}L + CO \longrightarrow M\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}L$$

deci se formează astfel acilderivații.

Uneori asemenea reacții sînt reversibile și desfășurarea lor depinde de unii factori ca de exemplu : natura ionului metalic central, starea de oxidare, natura celorlalți liganzi prezenți în sfera de coordinare etc.

Una dintre cele mai studiate reacții de inserție este cea pentru legătura Mn-C :

$$R\text{-}Mn(CO)_5 + CO \rightleftharpoons RCOMn(CO)_5$$

Combinații complexe cu acțiune catalitică

In ultimii ani studiile efectuate asupra unor combinații complexe ale metalelor platinice, în special, au relevat faptul că aceste combinații pot avea rol de catalizatoț de activitate și selectivitate pentru o gamă largă de reacții.

Halpern a stabilit cîteva concluzii generale asupra posibilității complecșilor de a fi catalizatori în multe reacții. Astfel el a scos în evidență faptul că :

- metalele tranziționale au capacitatea de a stabiliza prin coordinare unele fragmente moleculare și unii intermediari de reacție , căci ele au proprietatea de a coordina liganzi prin legăturile σ și π .

- în urma inserției ele fac posibile unele rearanjări în molecule ;

- legăturile formate de metalele tranziționale mai ales cu C și H sînt foarte labile

S-a încercat o clasificare a proceselor catalizate de combinațiile complexe pe baza mecanismului de desfășurare :

1. Reacții cu transfer de electroni. Datorită faptului că metalele tranziționale pot exista în mai multe stări de oxidare ele pot accepta sau ceda un electron unor reactanți , ducînd astfel la formarea unor ioni sau radicali care pot fie să inițieze, fie să accelereze o reacție. Așa putem aminti autooxidarea catalitică a olefinelor, aldehidelor, oxigenarea și hidrogenarea catalitică.

2. Reacții de tip acid-bază. In general ionii metalici joacă rol de acizi Lewis și datorită acestei proprietăți ei pot activa prin coordinare un reactiv bazic. (de exemplu , funcția ionilor metalici în procele de decarboxilare).

3. Reacții catalizate de acizi slabi . Complecșii metalelor de tranziție aflate în stări de oxidare joase cu liganzi CO, Ph_3P, $(CH_3)_3As$ pot fixa olefinele și diolefinele prin legături π iar radicalii alchil prin legături σ .

In anumite condiții legătura σ alchil și π olefinică se pot interschimba. Astfel de situații se întîlnesc în reacțiile de polimerizare a olefinelor de către ioni metalici.

4. Reacțiile template, în care ionul metalic formează molecule mari din molecule mici.

Dacă în primele trei categorii de reacții ionii metalici participă la procesul de formare sau rupere a legăturilor M - L , aici el are doar rolul de a aduce reactanții în condiții favorabile reacției.

Vom exemplifica prin reacțiile de hidrogenare omogenă catalizate de combinații complexe.

Hidrogenarea omogenă a olefinelor

Din studiile efectuate în ultimii ani reese că unele combinaţii complexe au proprietatea de a cataliza în condiţii omogene reacţiile de hidrogenare ale olefinelor şi a altor substanţe organice.

Desfăşurarea proceselor de hidrogenare catalitică are loc în general în trei etape :

- activarea hidrogenului ;
- activarea substratului ;
- transferul ionului hidrură .

Se pare că funcţia unui catalizator constă din a activa molecula de hidrogen în sensul formării cu aceasta a unei combinaţii complexe reactive care poate ulterior să participe la reacţii cu o largă varietate de substanţe.

Deci, putem trage concluzia că activarea hidrogenului molecular este o caracteristică comună reacţiilor de hidrogenare catalitică.

Conform studiilor lui acest proces poate avea loc prin una din următoarele trei posibilităţi :

a) Scindare heterolitică .

$$[RuCl_6]^{3-} + H_2 \rightleftharpoons [RuCl_5H]^{3-} + H^+ + Cl^-$$

b) Scindare homolitică

$$2[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + H_2 \rightleftharpoons 2[Co^{III}(CN)_5H]^{3-}$$

$$(H_2 \longrightarrow 2H \quad ; \quad 2H + 2e^- \longrightarrow 2H^-)$$

adiţia H_2 cu formarea unei dihidruri :

$$[Ir^{I}Cl(CO)(PPh_3)_2] + H_2 \rightleftharpoons [Ir^{III}H_2(CO)Cl(PPh_3)_2]$$

a) In scindarea heterolitică , care este o reacţie de substituţie fără schimbarea stării de oxidare a metalului, de cele mai multe ori ionul H^+ eliberat este stabilizat de către ligandul deplasat. Deci labilitatea combinaţiei iniţiale alături de stabilitatea hidrurii formate vor determina reactivitatea faţă de hidrogen a unor astfel de sisteme .

b) In celelalte două reacţii are loc o oxidare formală a ionului metalic central de către hidrogenul care extrage un electron şi trece în ion hidrură(H^-)

S-a observat că activarea hidrogenului molecular este proprie combinaţiilor coordinativ nesaturate (cu poziţii active vacante) celor cu ioni ai elementelor grupei a VIII şi configuraţie d^6-d^8 . Activitatea catalitică este determinată şi de faptul că hidrura formată trebuie să fie suficient de labilă pentru a permite transferul ionului H^- la substrat.

Studiile efectuate pe astfel de sisteme au demonstrat că ionul H^- poate funcţiona ca ligand în combinaţiile complexe ce participă la asemenea procese catalitice.

Etapa a doua a procesului de hidrogenare este, după cum am mai arătat, activarea substratului.

Aceasta se realizează, se pare, prin obţinerea unor specii intermediare în care hidrogenul molecular şi olefinele sînt coordinate la ionul metalic .

Procesul de coordinare activează moleculele substratului, reduce caracterul de dublă legătură şi plasează această dublă legătură în poziţie favorabilă pentru interacţia cu ionul H^-.

Este interesant de semnalat faptul că , dacă etapa de activare a hidrogenului prin coordinare este o etapă obligatorie în reacţiile de hidrogenare, activarea olefinei nu este o caracteristică generală .

Exemple.

S-a stabilit în ultimii ani că ionul $[RhCl_6]^{3-}$ are proprietatea de a cataliza reducerea Fe(III) la Fe(II) în soluţie apoasă acidă.

Cercetătorii Hanod şi Halpern consideră că aceste reacţii au loc printr-un mecanism de scindare heterolitică a moleculei de hidrogen, iar intermediarul $[RhHCl_5]^{3-}$ este specia activă :

$$[RhCl_6]^{3-} + H_2 \rightleftharpoons [HRhCl_5]^{3-} + H^+ + Cl^-$$

Este interesant că unele combinaţii ale Rh ca : $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$ sau $[Rhen_3]Cl_3$ sînt total inactive din punct de vedere catalitic.

Pe de altă parte s-a observat că odată cu creşterea numărului de anioni Cl^- coordinaţi activitatea catalitică apare şi se manifestă tot mai pregnant.

Reese clar deci, că acţiunea catalitică se poate asocia prezenţei clorospeciilor anionice labile. Se pare că înlocuirea Cl^- cu ionul H^- are loc foarte uşor.

Wilkinson şi colaboratorii au studiat unele combinaţii complexe ale Rh cu liganzi acceptori π mai puternici ca fosfine şi arsine terţiare.

Ei au găsit de exemplu, combinaţia $[Rh(PPh)_3Cl]$ care catalizează cu multă eficienţă hidrogenarea, la presiune şi temperatură normale, a multor compuşi nesaturaţi conţinînd legături duble şi triple.

Determinări de masă moleculară au arătat că în soluţie combinaţia $[RhCl(PPh_3)_2]$ disociază dînd naştere speciei solvatate $[RhCl(PPh_3)_2(S)]$. Faptul că una din moleculele de fosfină este foarte labilă se pune în evidenţă şi în reacţia cu CO care conduce la $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$.

Specia solvatată este intermediarul activ în procesele de hidrogenare. Odată deplasat solventul este posibilă coordinarea olefinei sau acetilenei.

Iată, de exemplu, într-o soluţie benzenică sau cloroformică de $[RhCl(PPh_3)_3]$ etilena este absorbită reversibil :

$$[RhCl(PPh_3)_2] + C_2H_4 \rightleftharpoons [RhCl(PPh_3)_2(C_2H_4)]$$

Aductul cu etilenă este stabil în faza solidă iar în soluţie pierde uşor etilena.

Soluţia benzenică de $[RhCl(PPh_3)_3]$ absoarbe reversibil hidrogenul molecular :

$$[RhCl(PPh_3)_2] + H_2 \rightleftharpoons [RhCl(PPh_3)_2(H_2)]$$

Se pare că în soluţie benzenică combinaţia $[RhX(PPh_3)_3]$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) sînt catalizatori foarte eficienţi pentru hidrogenarea omogenă a olefinelor neconjugate şi acetilenelor la temperatură ambiantă şi presiune atmosferică .

Hidrogenarea omogenă a olefinelor conjugate are loc în prezenţa compuşilor complecşi $[Co(CN)_5]^{3-}$.

In soluţia apoasă ce conţine ioni $[Co(CN)_5]^{3-}$ are loc adiţia reversibilă a hidrogenului molecular :

$$2\,[Co(CN)_5]^{3-} + H_2 \rightleftharpoons 2\,[HCo^{III}(CN)_5]^{3-}$$

De astfel în acest caz au putut fi izolate speciile $[Co(CN)_5H]^{3-}$ în stare solidă .

In prezenţa acestui catalizator s-au putut reduce butadiena, stirenul, acidul cinemic.

Hidrogenarea butadienei în prezenţa acestui catalizator are loc diferit în funcţie de raportul concentraţiilor CN^- / Co^{2+} . La concentraţii mari în CN^- ($CN^-/Co^{2+} \geq 6$) produsul hidrogenării este în majoritate butena 1 iar la valori mici $CN^-/Co^{2+} \leq 5{,}5$ produsul principal este butena 2 .

Iată mecanismul propus de Kwiatek :

$$2[Co(CN)_5]^{3-} + H_2 \rightleftharpoons 2\,[HCO(CN)_5]^{3-}$$

$$[HCo(CN)_5]^{3-} + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \quad [CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Co(CN)_5]^{3-} +$$

$$+ \xrightarrow[(CN^-/Co^{2+}\ mare)]{[HCo(CN)_5]^{3-}} CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + 2\,[Co(CN)_5]^{3-}$$

$$[HCo(CN)_5]^{3-} + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[(CN^-/Co^{2+}\ mic)]{} \left[\begin{matrix} CH_2 \\ CH\text{-}Co(CN)_5 \\ CH \\ CH_3 \end{matrix}\right]^{3-} + [HCo(CN)_5]^{3-} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \quad CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + 2[Co(CN)_5]^{3-}$$

Ionii metalici d^8 în combinaţii coordinativ nesaturate adiţionează reversibil hidrogenul molecular şi reprezintă o cale directă de activare necesară hidrogenării.

Unele combinaţii complexe ale Ir funcţionează drept catalizatori în hidrogenarea catalitică a hidrocarburilor cu legături duble sau triple .

De exemplu, compusul $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ reacţionează reversibil cu hidrogenul şi cu olefine :

$$[IrCl(CO)(PPh_3)_2] + H_2 \rightleftharpoons [IrClCOH_2(PPh_3)_2]$$
$$[IrCl(CO)(PPh_3)_2] + C_2H_4 \rightleftharpoons [IrClCOC_2H_4(PPh_3)_2]$$

Randamentul de etan obţinut astfel este de 4o % .

Reacţia totală poate fi redată astfel :

$$[IrClCO(PPh_3)_2] + H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6 + [IrCl(CO)(PPh_3)_2]$$

Este interesant de menţionat faptul că o serie de combinaţii complexe ale metalelor platinice ce conţin ca ligand gruparea $SnCl_3^-$ pot funcţiona drept catalizatori de hidrogenare .

Se pare că gruparea $SnCl_3^-$ ca şi ionul CN^- exercită efecte deosebite asupra ionilor metalici imprimîndu-le proprietăţi catalitice.

Acest ligand stabilizează ionul metalic faţă de reducerea la metal care ar putea surveni în prezenţa hidrogenului ,ugu reazâ formarea complexului cu ionul H^- , etilenă, CO , etc , modifică natura legăturii Pt-H aşa fel încît hidrogenul poate fi uşor cedat substanţelor organice.

Iată, de exemplu, hidrogenarea cantitativă a etilenei în soluţie metanolică la temperatura camerei şi la presiune atmosferică în prezenţa catalizatorului $PtCl_2$-$SnCl_3$:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow[HCl\ 1,5\ M]{PdCl_4+SnCl_2} CH_3{-}CH_3$$

S-a observat că prezenţa ligandului $SnCl_3^-$ în sfera de coordinare a Pt favorizează coordinarea etilenei la Pt.

In concluzie putem scoate în evidenţă următoarele :

- Se poate face o corelare între reactivitatea combinaţiilor complexe şi configuraţia lor electronică .

Se pare că un nivel d ocupat sau aproape ocupat (d^8-d^{10}) reprezintă configuraţia electronică optimă pentru activitatea catalitică, cu condiţia ca ionul metalic să aibă sau să-şi facă disponibilă o orbitală d .

De asemeni acţiunea catalitică creşte în general cu bazicitatea liganzilor coordinaţi la ionul metalic. Se pare că o bazicitate crescută a liganzilor va favoriza scindarea heterolitică a hidrogenului prin stabilizarea H^+ eliberat .

Deci este de aşteptat ca dintre metalele tranziţionale cei mai buni catalizatori să fie cei care formează combinaţii complexe stabile dar hidruri complexe relativ labile .

Activitatea catalitică este deci asociată cu prezenţa unor orbitale de energie joasă - vacante - în special orbitale cu grad preponderent d căci acestea pot forma cu ionul H^- legături slabe prin acceptare de electroni de la acesta.

Activitatea catalitică a unui astfel de combinaţii complexe depinde şi de natura celorlalţi liganzi prezenţi în sfera de coordinare a ionului generator.

In sfîrşit este necesar ca în combinaţiile complexe ce manifestă activitate catalitică să existe poziţii de coordinare disponibile pentru substrat .

VI.4. CHELATI SINTETICI MODELE PENTRU SISTEME BIOLOGICE

Un domeniu de viitor al chimiei bioanorganice este acela care se conturează prin sintetizarea unor complecşi cu molecule mici (O_2,N_2) ca liganzi.

Sinteza şi determinarea stabilităţii lor prezintă importanţă pentru a stabili utilitatea lor în angrenajul metabolic.

Ionii metalelor tranziţionale sînt implicaţi în numeroase procese care au loc în organismele vii mai ales datorită faptului că acţiunea catalitică a enzimelor depinde de prezenţa unor ioni ca : Fe(II), Cu(II), Zn(II),Mn(II) denumite şi vitamine anorganice.

Rolul ionilor metalici în acţiunea enzimelor se explică prin asigurarea unei anumite configuraţii spaţiale a enzimelor, favorabilă formării de chelaţi cu substratul prin legături coordinative mediate de ionul metalic respectiv.

Ionii chelaţi ai ionilor (III) ai lantanidelor cu acidul glutamic au fost utilizaţi ca modele pentru studiul unor complecşi metal-proteinici precum şi pentru clarificarea rolului jucat de Co(II) în transmiterea influxului nervos în activarea unor nezime şi în contracţia musculară.

Una din probeleme importante ce merită un studiu atent este elucidarea modului de legare a oxigenului în transportorii de oxigen naturali ca şi a condiţiilor în care se realizează oxigenarea reversibilă.

Complecşii sintetici transportori de oxigen au un mare avantaj şi anume acela de a putea fi studiaţi pentru cunoaşterea structurii, proprietăţilor fizico-chimice şi a aducţilor ce-i formează cu oxigenul.

In acest fel se poate studia modul în care se realizează activarea oxigenului de către complecşii sintetici şi prin analogie de către cei naturali.

Există , desigur, şi unele dificultăţi în sensul că de exemplu capacitatea de fixare a oxigenului de către transportorii de oxigen sintetici scade treptat (după cîteva cicluri

de oxigenare-dezoxigenare) din cauza oxidării ionului metalic Alţi transportori sînt extrem de instabili.

Dintre ionii metalelor tranziţionale care pot forma chelaţi transportori de oxigen fac parte mai întîi ionii grupei VIII-a : Fe, Co, Ni, Ir, Rh, Pt etc , precum şi unii complecşi ai Cu, Mn, Re.

Insuşirea de transportori de oxigen (respectiv de a fixa oxigenul) a fost observată prima dată la unii complecşi ai Co(II) cu amoniacul care se închid la culoare în prezenţa oxigenului, datorită formării unui aduc de tipul $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]X_4$ la care raportul de combinare este $2Co : 1O_2$.

Trebuie să remarcăm faptul că numai pentamina poate manifesta această proprietate. Complecşii care conţin mai puţin amoniac sînt total inactivi.

In afară de realele implicaţii ale unor astfel de compuşi în studiul mecanismului de oxigenare reversibilă din organismul uman , aceşti chelaţi sintetici pot servi ca materie primă potenţială pentru obţinerea oxigenului pur din aerul atmosferic.

De asemeni, reacţia oxigenului molecular cu complecşi ai metalelor de tranziţie de acest tip pot fi o sursă de obţinere a combinaţiilor binucleare cu punte peroxo sau superoxo .

Combinaţii complexe ale cobaltului

Pfeiffer şi colaboratorii au relevat faptul că N,N etilenbis(saliciliden iminato)Co(II) în denumire curentă Co-Salen are şi el proprietatea de a se închide la culoare cînd este expus în aer în stare solidă.

Ceva mai tîrziu Calvin şi colaboratorii au studiat acest compus ca şi derivaţii lui substituaţi la ciclu ,precum şi capacitatea lor de a fixa oxigenul,în stare solidă.

In urma acestor studii s-a făcut observaţia că numai o anumită modificaţie cristalină este activă. Aducţii cu oxigen ai complecşilor Co(II) aparţin în general la două tipuri diferite unul în care raportul oxigen-cobalt este 1:2 , al doilea are raportul de combinare $Co-O_2$ 1:1 .

Primul tip reprezintă combinaţii dimere cu oxigen în punte, iar al doilea reprezintă specii monomere

Aducţii 1:2

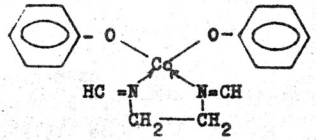
Complecşii Co(II) transportori de oxigen au drept liganzi baze Schiff, aminoacizi, poliamide alifatice şi chiar amoniac.

Din prima categorie face parte compusul Co-Salen şi derivaţii lui substituiţi la ciclu.

După Floriani şi Calderazzo soluţiile acestor compuşi în solvenţi aprotici absorb reversibil oxigen pe baza reacţiei :

$$2\ \text{Co-Salen} + O_2 + 2L \rightleftharpoons (\text{Co-Salen})_2O_2L_2$$ unde

L = moleculă de solvent sau alt ligand capabil să ocupe o poziţie de coordinare



In stare solidă au fost izolaţi compuşii aducţi pentru care L = DMF şi DMSO . Ei pierd oxigenul coordinat prin încălzire în vacuum la 80 °C sau prin tratare cu $CHCl_3$ şi benzen.

Pentru cazul aducţilor 1:1 reţinem monomerul izolat de Floriani $[\text{Co-3-metoxiSalen}]py\,O_2$. Acesta a fost obţinut prin absorbţia oxigenului de către compusul Co-3 metoxiSalen cu piridină . Fixarea oxigenului este aici reversibilă pentru că la o încălzire în vacuum este regăsită combinaţia iniţială.

Din studiile efectuate asupra unui număr relativ mare de asemenea aducţi s-a tras concluzia că rolul bazei este acela de a stabiliza legătura $Co-O_2$. In absenţa ei, formarea aducţilor nu este posibilă.

Efectul de stabilizare creşte cu creşterea tăriei bazice a ligandului . Efectul bazei este deci în special de natură electronică. Rolul său în poziţia trans faţă de oxigen este acela de a compensa sarcina transferată de la ionul metalic la oxigen . Deci legătura metal -oxigen poate fi stabilizată de prezenţa unor liganzi cu proprietăţi donoare bune.

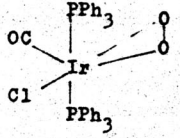
In anul 1963 Vaska a preparat primul complex al Ir care manifestă proprietatea de a fixa reversibil oxigenul şi anume $[IrCl(Co)(PPh_3)_2]$.

In soluţie benzenică se absoarbe reversibil oxigenul conform reacţiei :

$$[IrCl(CO)(PPh_3)_2] + O_2 \rightleftharpoons [O_2IrCl(CO)(PPh_3)_2]$$

pa care la reducerea presiunii îl cedează.

Formularea propusă de Vaska a fost confirmată ulterior de determinări fizico-chimice. Pe baza acestei formulări reacţia compusului lui Vaska cu oxigenul poate fi interpretată ca o oxidare a combinaţiei Ir(I) d^8 la o peroxocombinaţie de Ir(III) hexacoordinat.



Există posibilitatea de discutare a numărului de coordinaţie realizat aici de Ir : fie considerăm produsul ca o combinaţie pentacoordinată a Ir cu structură bipiramidă trigobală , fie hexacoordinată (octaedrică) după cum molecula de oxigen este considerată ligand mono sau bidentat.

In acest compus cei doi oxigeni sînt echivalenţi şi aşezaţi la aceeaşi distanţă de iridiu ($D_{Ir-O} = 2,06$ Å) , lungimea legăturii O-O este egală cu 1,30 Å adică intermediară între cea din molecula de oxigen (1,21 Å) şi ionul O_2^{2-} (1,49 Å) apropiindu-se mai mult de cea caracteristică ionului O_2^- (1,28 Å).

Avînd în vedere cele menţionate , Martin şi Calvin cred că reversibilitatea se datoreşte probabil unui anumit transfer de electroni de la metal la oxigen , insuficient însă pentru a realiza oxidarea ireversibilă a metalului.

Interesant de remarcat faptul că un compus analog : $[IrI(CO)(PPh_3)_2]$ prezintă proprietatea de a fixa oxigenul molecular însă în mod ireversibil .

Complecşi ai Ni, Pd, Pt

Combinaţiile complexe ale acestor metale cu ligandul PPh_3 (metale în stare de oxidare 0) au proprietatea de a fixa oxigenul molecular.

Fixarea oxigenului are loc după schema :

$$[M(PPh_3)_n] + n/2\ O_2 \rightleftharpoons [M(PPh_3)_2O_2] + (n-2)PPh_3$$

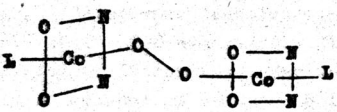
Aducţii $[Ni(PPh_3)_2O_2]$ şi $[Pd(PPh_3)_2O_2]$ sînt destul de puţin stabili şi se descompun la aprox. -35 -2o °C , iar cel de Pt doar la 12o °C.

Pe baza studiilor de structură , a determinării lungimii legăturii O-O s-a presupus că în aceşti compuşi oxigenul este coordinat sub formă peroxidică

In vederea elucidării structurii aducţilor cu oxigen s-au întreprins determinări de structură cristalină , studii magnetice, spectrale, cinetice etc .

In ceea ce priveşte compuşii Co(II) indiferent din care categorie face parte (1:1 sau 2:1) se pare că el apare invariabil într-o înconjurare octaedrică ,una din poziţii fiind ocupată de oxigen. Realizarea acestei configuraţii impune fixarea unui ligand din soluţie (la compuşi tetracoordinaţi ca la Co-Salen) . Dacă compusul iniţial este hexacoordinat Co ($)_3$ fixarea oxigenului impune ruperea unei legături metal-ligand (deschiderea ciclului chelat). Atunci cînd această legătură este puternică ruperea ei nu mai are loc şi deci nici absorbţia oxigenului .

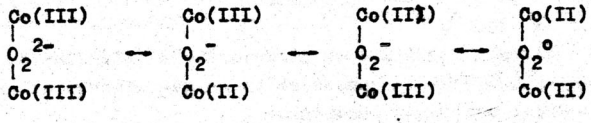
Pentru aducţii 1:2 pe care îi formează combinaţia Co-Salen Floriani presupune o structură de forma :



în care L , ligandul suplimentar, ocupă poziţii axiale în configuraţia octaedrică .

Aşa cum am arătat mai sus se pare că structura electronică a grupării O_2 în punte este diferită de cea peroxo sau superoxo . Ea poate fi atribuită unui transfer de sarcină de la Co la oxigen în aşa fel ca oxidarea să fie ireversibilă.

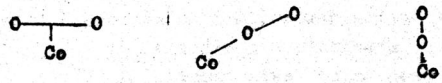
Simplu repzentată configuraţia electronică fundamentală a fragmentului $Co(O_2)Co$ în aceşti aducţi apare ca un hibrid al structurilor :



I II III IV

Structura I are cea mai mare contribuţie la starea fundamentală .

Geometriile posibile ale fragmentului $Co-O_2$ sînt :



I II III

Pe baza determinărilor efectuate s-a conchis că în aducţi 1:1 este valabilă structura II.

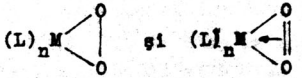
Combinaţiile complexe transportori de oxigen pot fi grupaţi în trei categorii :

$(L)_nM\text{-}O\text{-}O\text{-}M(L)_n$ $(L)_nM(O_2)$ $(L)_nM(O_2)(L)_n$

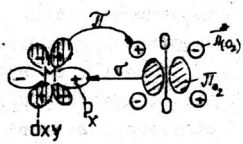
I II III

In formula I legătura M-O este o legătură σ ca în compuşii peroxidici organici $(R_1\text{-}O\text{-}O\text{-}R_2)$ iar distanţa O-O = 1,41 Å . Aceste combinaţii absorb oxigenul ireversibil.

Cele din figura II au distanţa O-O = 1,3o-1,6o Å şi unele din ele absorb oxigenul reversibil, altele ireversibil. Legătura M-O în astfel de compuşi se descrie ca o legătură σ şi π cu două formule limită.



I II



In structura I legătura M-O este legătură şi combinaţiile sînt peroxidice. In structura II legătura este de tip π analoagă celei propuse de Griffith pentru interpretarea legăturii O_2 în hemoglobină.

Aici putem aprecia că are loc formarea legăturii π M-O prin transfer de sarcină de la orbitala π de la leagătura ocupată cu electronici a O_2 la orbitalele d libere ale metalului şi un transfer de la orbitalele d ocupate (nelegătură) ale metalului la orbitala moleculară antilegătură ale moleculelor de oxigen .

Pentru oxigen formarea unei astfel de legături π înseamnă un transfer de electroni de la o orbitală de legătură la una de antilegătură prin intermediul metalului - fapt care are ca efect micşorarea energiei legăturii multiple şi respectiv creşterea distanţei interatomice.

Pe de altă parte în cazul combinaţiilor Ir de forma :

$$[IrCl(CO)(PPh_3)_2] \qquad \text{şi} \qquad [IrI(CO)(PPh_3)_2]$$

am văzut că primul fixează reversibil , celălalt ireversibil oxigenul .

Explicaţia s-ar putea face prin aceea că Cl^- fiind mult mai electronegativ , gradul de interacţie π este mai mic decît la ionul I^- mai puţin electronegativ şi care determină o interacţie π mai mare.

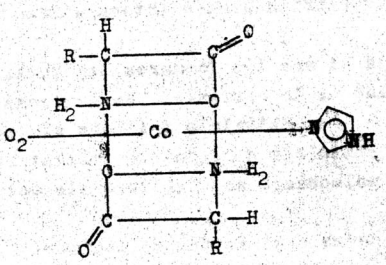
Merită să scoatem în evidenţă complecii Co(III) cu imidazolul şi unii aminoacizi ca : glicocol, alanină, valină ,metionină.

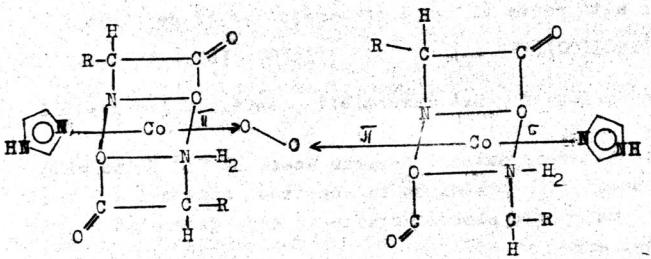
In soluţie apoasă sau DMF ei preiau reversibil oxigenul.

S-a constatat strînsa dependenţă între bazicitatea imidazolului şi capacitatea de fixare a oxigenului.

Efectul trans puternic al imidazolului (C donor puternic) face ca orbitalele d ale M^{n+} să devină donori π puternici .

Aductul cu oxigen se aseamănă cu pigmenţii respiratori heminici. Există presupunerea că aminoacidul joacă aici acelaşi rol ca şi porfirina în hem la coordinarea Fe .





Structura unor complecşi ai Co cu aminoacizi şi imidazol

Combinaţii complexe cu ligand N_2

De multă vreme s-a considerat că azotul molecular nu prezintă nici o afinitate pentru metalele tranziţionale. Cu toate acestea, lucrări recente au adus o mare noutate în domeniul chimiei coordinative descriind o clasă de combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale avînd ca ligand azotul molecular.

Importanţa unor astfel de combinaţii reese mai întîi din noutatea lor dar mai ales din faptul că fixarea azotului atmosferic de către aceste sisteme anorganice ar reprezenta un proces similar conversiei biologice a azotului la amoniac de către bacterii .

Coordinarea azotului în astfel de compuşi este considerată echivalentă cu trecerea lui într-o stare excitată, o stare în care azotul posedă o anumită densitate de electroni în orbitale de energie mare.

De aici apare şi explicaţia reactivităţii crescute pe care o manifestă azotul molecular coordinat faţă de cel normal.

Allen şi Senoff au relatat obţinerea primei combinaţii complexe cu azot molecular ca ligand a ruteniului de forma :

$$[Ru(NH_3)_5N_2]X_2$$

Ulterior s-au preparat şi studiat un număr relativ mare de astfel de compuşi pentru Ru(II),Os(II),Co(II),Fe(II),Rh(I), Ir(I),Ni(0),Pt(0),Cr(I),W(0).

Combinaţiile obţinute aparţin la două tipuri generale : cu 1 moleculă azot şi cu două molecule de azot : $L_nM\text{-}N_2$, $L_nM(N_2)_2$ precum şi complecşi binucleari $L_n\text{-}M\text{-}N\text{-}N\text{-}ML_n$ unde azotul joacă rol de punte.

Aceste combinaţii se pot obţine fie prin fixarea directă a azotului molecular la un complex , fie prin reacţia combinaţiilor complexe a metalelor tranziţionale amintite cu substanţe care prin descompunere pun în libertate azot ca : amoniac , hidrazină , azide organice .

Prezentăm în continuare cîteva exemple de astfel de compuşi :

$[RuN_2Cl_2L_2]$ $L = H_2O$, NH_3 , Py

$[Ru\ en_2(N_2)_2]X_2$ $X = Cl^-$, Br^-, I^-, BF_4^-, ClO_4^-

$[Os(NH_3)_5N_2X_2]$ $X = Cl^-$, Br^-, I^-

Foarte recent, Huber şi colaboratorii au relatat sinteza şi caracterizarea unor combinaţii binare M-N pentru Ni,Pd,Pt de forma : $Ni(N_2)_n$, $Pd(N_2)_m$, unde n=1-4, m=1-3, obţinute prin condensarea atomilor de Ni şi Pd cu azot la temperaturi între 4-10 ^oK.

Structurile acestor complecşi determinate prin spectroscopie IR şi Raman, sînt analoage carbonililor. La $Ni(N_2)_4$ apare structura tetraedrică regulată.

Din analiza şi caracterizarea fizico-chimică a combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale cu ligand azot s-au tras concluzii asupra naturii legăturii metal-azot.

In primul rînd toate cercetările au condus la concluzia că fragmentul M-N-N- are o structură liniară asemănătoare cu cea a CO în carbonili (terminală).

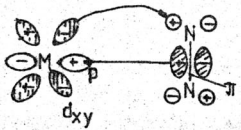
Distanţa dintre atomii de azot ai ligandului este mai mare decît în molecula liberă. Cu toate acestea se pare că prin coordinare nu se induce o alungire importantă a legăturii N-N .

Pe de altă parte însă s-a constatat că lungimea legăturii N-N pentru azotul coordinat este mult mai mică decît distanţa N-N din azocombinaţii. Din acest motiv se poate aprecia că legătura N-N în complecşi este apropiată de o legătură triplă.

Studiile efectuate în ultima vreme au fost orientate asupra proprietăţilor electronice şi structurale ale legăturii $M-N_2$. S-a discutat foarte mult problema capacităţii π -acceptoare şi σ donoare a azotului faţă de ligandul CO izoelectronic cu el.

Unii cercetători admit că în asemenea compuşi are loc a cedare de electroni de la azot (dubletul neparticipant) într-o orbitală vacantă a metalului (legătură σ) şi o acceptare de electroni din orbitalele d ale metalului în orbitalele de antilegătură ale legăturilor multiple N-N (interacţie π).

Părerile asupra acestor concluzii sînt deocamdată împărţite. Se admite şi a doua posibilitate:



Ceea ce s-a observat clar, însă, este faptul că stabilitatea acestor combinaţii depinde de factori cum natura celorlalţi liganzi, natura ionului metalic şi chiar natura anionului necoordinat.

S-a constatat, de exemplu, că liganzii cu proprietăţi - donoare puternice stabilizează legătura metal-azot, cei cu proprietăţi -acceptoare o labilizează. Pe de altă parte ionii din seria a III-a tranziţională sînt donori mult mai puternici decît cei din primele două serii şi deci vor avea un efect stabilizator asupra legăturii $M-N_2$

Agenţi de mascare în intoxicaţiile cu metale grele

Intoxicaţiile cu metale grele sînt de natură profesională accidentală şi se datoresc cantităţilor excesive de Pb(II), Cd (II), Hg(II), As(III), As(V), Be(II) etc.

Majoritatea ionilor metalici cu acţiune toxică au o afinitate mare faţă de grupările -SH din proteine şi enzime, ceea ce determină deplasarea ionilor metalici activi biologic şi deci dereglarea multor procese metabolice normale.

Pentru tratamentul intoxicaţiilor cu metale grele se folosesc agenţi de mascare complexanţi, de cele mai multe ori substanţe organice cu acţiune chelatinzantă.

Eficienţa unui astfel de tratament depinde de o serie de condiţii din care amintim :

- structura şi proprietăţile antidotului
- stabilitatea complecşilor cu ionii metalici care trebuie să fie mare
- uşurinţa cu care liganzii - antidot şi complecşii lor pot străbate membranele celulare
- preferinţa liganzilor- antidot faţă de ionii toxici să fie mai mare decît afinitatea lor pentru ionii metalici esenţiali
- trebuie să poată difuza uşor în sistemul vascular pentru a acţiona în întreg organismul intoxicat
- să fie puţin sau deloc toxici

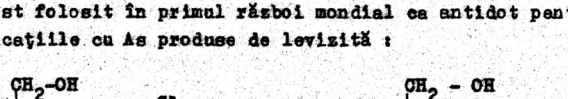
- să împiedice trecerea ionilor toxici din sînge în celule

- să formeze cu ionii toxici complecşi solubili uşor de eliminat

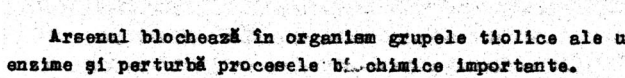
Aplicatiile tiolilor

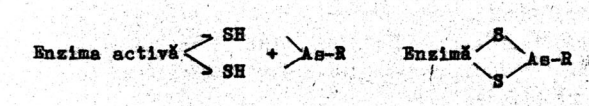
Substanţele cu funcţii tiolice au capacitatea de complexare mare însă folosirea acestora este limitată în terapie din cauza unor efecte secundare nedorite ca : alergie, iritaţii ale aparatului digestiv etc .

2,3 dimercaptopropanolul sau BAL (Brisish Ante Lewesite) a fost folosit în primul război mondial ca antidot pentru intoxicaţiile cu As produse de levizită :



Arsenul blochează în organism grupele tiolice ale unor enzime şi perturbă procesele biochimice importante.





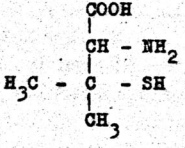
BAL-ul poate fi folosit cu efecte bune şi în intoxicaţiile cu Cu(II), Bi(III), V(V) .

Important este faptul că BAL formează cu aceste metale chelaţi mai stabili decît cei ai enzimelor blocate (de exemplu , succinoxidaza şi piruvicoxidaza din creer).

O grijă deosebită trebuie să se manifeste totuşi în tratamentul cu BAL pentru că el poate bloca în mod nedorit Ca(II) şi Mg(II) din organism , fapt foarte periculos.

Aplicaţiile terapeutice ale D-penicilaminei

Din cele trei penicilaminei L,D şi DL numai forma D este utilizată în tratamentul intoxicaţiilor mai ales cu Pb anorganic.



Spre deosebire de CoEDTA şi $CoEDTA-Na_2$ care se utilizează ca agenţi de mascare în intoxicaţiile cu ioni ai metalelor grele Co_2EDTA se foloseşte ca agent de mascare pentru ionii CN^-.

In intoxicaţiile cu CN^- s-a pus problema găsirii unui cation capabil să formeze cu acest ligand un complex foarte stabil şi netoxic. Co(II) formează o cianură $[Co(CN)_6]^{4-}$ foarte stabilă $K_1 = 8,13.10^{-20}$.

Forma cea mai potrivită de administrare s-a considerat a fi aceea de Co_2EDTA

După tratamentul făcut trebuie însă îndepărtat excesul ionilor de Co(II) ceea ce se face prin administrare de $Ca-EDTA-Na_2$.

Activitatea anticancer şi antivirusi a unor compuşi de coordinaţie

Utilizarea compuşilor de coordinare în domeniul medicinei se justifică prin faptul că diferitele părţi ale virusilor reprezintă agenţi de chelare, care pot înlocui liganzii din compuşii de coordinaţie.

Una din căile de efect ar fi aceea de a introduce un ion metalic în vecinătatea virusului în aşa fel încît să poată avea loc complexarea.

Ionii metalici trebuiesc introduşi sub formă de complecşi în care legătura metal-ligand să aibă tărie medie.

In cazul fericit virusul va înlocui aceşti liganzi şi va forma un complex cu ionul metalic conform reacţiei generale de forma :

$$m(Vi) + [M^{x+}(L_i^{y-})_n]^{x-ny} = [M^{+n}(Vi)_m]^{x+} + nL_i^{y}$$

unde m şi n = numărul moleculelor virusului şi L, x,y = sarcinile ionului metalic şi ligandului .

O altă cale reprezintă folosirea unor liganzi care posedă o activitate anticancer.

Din relaţia de mai sus se observă că ligandul rezultat se află în apropierea virusului activ. Dacă acest ligand anorganic sau organic posedă activitate anticancer, poziţia sa va permite acestuia să-şi exercite activitatea sa fiziologică.

De exemplu , complexul cis $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ relevă o activitate antileucemică la animale, activitate datorită eliberării ligandului.

Studiile efectuate în ultimii ani au relevat faptul că în general complecşii cis diclorodiamino Pt(II) şi cis tetraclorodiamino Pt(IV) au asemenea activitate antitumorală.

Complecşii activi sînt în general de tip cis $[PtA_2Z_2]$, neutri , cu grupe labile reactive : X = Cl^-,Br^- sau nelabile (oxalat, malinat).

Liganzii amino sînt şi ei importanţi.

Primul test de acest fel s-a făcut cu cis diclorodiamino Pt(II) în doza de 8 mg/Kg în tratarea sarcomului 180 , o tumoare standard folosită în cercetarea cancerului la şoarecii albi elveţieni. Cis-tetraclorodiamino Pt(IV) a fost utilizată pentru tratarea leucemiei la şoarece.

Complecşii cu Pt s-au dovedit eficienţi şi în alte sisteme tumorale şi astăzi ei pot fi consideraţi ca agenţi chimioterapici pentru o gamă destul de largă de tumori.

Deoarece s-au făcut încercări de a utiliza şi complecşii trans platinici în aceleaşi scopuri şi s-a constatat ineficienţa lor s-a tras concluzia că activitatea antitumorală a complecşilor cis este asociată cu procesul de chelare (agentul cis putînd forma chelaţi).

S-a cercetat efectul biologic al variaţiei liganzilor anioni şi a grupelor aminice asupra acţiunii anticancer a acestor complecşi.

In soluţii apoase complecşii în care X^- are o labilitate mare prezintă o activitate antitumorală considerabilă : cei cu clor sînt mai activi decît cei cu brom.

Interesant de semnalat şi faptul că în cazul utilizării anionului oxalat sau malonat activitatea antitumorală este deosebită.

Natura liganzilor aminici influenţează secundar reactivitatea aminocomplecşilor dar au un efect principal legat de proprietăţile antitumorale .

S-a observat că speciile ce conţin NH_3 şi En au ac activitate anticancer mulţumitoare .

Un alt factor care influenţează calităţile biologice ale complecşilor Pt(II) şi Pt(IV) trebuie căutat în tipul de sarcină al complexului deoarece se pare că sarcina joacă un rol în proprietăţile antitumorale.

S-a dovedit , de exemplu, că speciile neutre n-au dat dovadă de activitate antătumorală chiar dacă se respectă criteriul labilităţii.

Cercetările avînd ca scop găsirea de produşi cu eficacitate antitumorală apreciabilă s-au extins şi la unii complecşi metalici analogi platinei .

Aşa s-a testat complexul analog al Pd(II) pentru sarcomul 180.

Activitatea sa este însă mult sub aşteptări. Explicaţia poate fi dată pe seama marii reactivităţi a Pd(II) care reacţionează de 10 ori mai repede ca Pt(II) în complecşii similari.

S-au testat şi unii complecşi ai lR(III) şi Rh(III) pentru vindecarea sarcomului 180.

Dintre acestea doar $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ are o activitate destul de bună în cazul sarcomului 180.

VII. COMPUSI CICLICI ANORGANICI

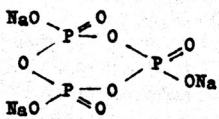
In ultimii ani chimia anorganică a luat un avînt deosebit bazat pe o orientare nouă spre domenii mai puţin cercetate în trecut.

Unul din aceste noi domenii îl reprezintă polimerii ciclici sau macromoleculari anorganici sau cu schelet anorganic.

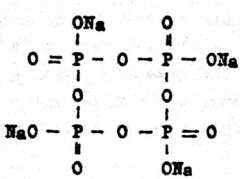
Primii compuşi ciclici anorganici au fost obţinuţi în jurul anului 1830. J.Liebig şi F.Wöhler au preparat cloronitrura de fosfor prin reacţia între PCl_5 şi NH_3. T.Graham a obţinut metafosfaţii iar Gregory şi E.Soubeiran nitrura de sulf. J.H.Gladstone şi J.D.Holmes au determinat greutatea moleculară a cloronitrurii de fosfor (clorura de fosfonitril) şi au constatat că molecula este trimeră $(PNCl_2)_3$. In 1895 N.H.Stokes a găsit structura corectă, ciclică a combinaţiei.

In chimia organică Kekulé a dat prima formulă ciclică pentru benzen în 1865.

In chimia anorganică prima formulă ciclică este atribuită în 1875 de G.G.Lindboom trimetafosfatului de sodiu :

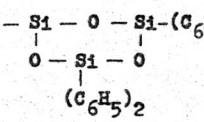


iar în 1880 A.Glazel a dat tetrametafosfatului de sodiu o structură ciclică :

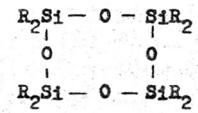


Ambele structuri sînt corecte, ele fiind ulterior confirmate prin metode moderne de cercetare.

N.Diltney a obţinut compusul $[(C_6H_5)_2SiO]_3$ primul compus cu ciclu siloxanic căruia i-au atribuit o structură ciclică corectă:

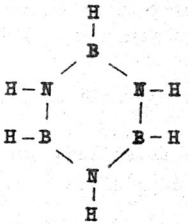


F.S.Kipping şi colaboratorii au obţinut ulterior noi compuşi ciclici din această clasă, printre care tetrameri :



Ciclurile Si - O au fost ulterior puse în evidenţă în silicaţi de W.L.Bragg şi W.H.Zachariasen.

Stock şi Pohland au descoperit borazolul $B_3N_3H_6$ sau benzenul anorganic a cărei structură ciclică a fost confirmată.



Ciclurile de B - O au fost puse în evidenţă şi în metaboraţi şi compuşi de tipul $(R\ B\ O)_3$.

In momentul de faţă se cunosc numeroşi compuşi care conţin cicluri anorganice, mulţi din ei avînd o structură bine stabilită.

Din ciclu fac parte numeroase elemente în special B, Si, Ge, P, As, S, N, O posibilităţile de intercombinare ale acestora fiind foarte mari.

VII.1. Tipuri de cicluri anorganice

O particularitate a chimiei ciclurilor anorganice faţă de chimia ciclurilor organice este marea varietate de cicluri ce se pot realiza cu diferite elemente. Carbonul are posibilitatea să formeze numai legături covalente şi de aceea diversitatea ciclurilor organice se referă la caracterul saturat, nesaturat sau aromatic al ciclului.

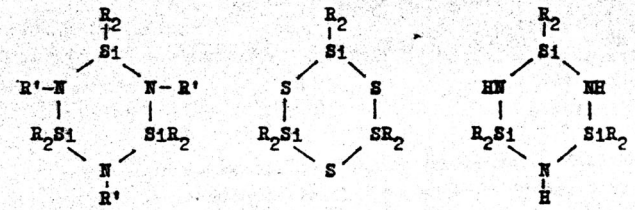
In chimia ciclurilor anorganice se pot întîlni nu numai cicluri formate prin legături covalente (simple sau duble) ci şi prin legături coordinative, coordinarea făcîndu-se fie între un atom metalic şi unul nemetalic fie între două nemetale. Legăturile coordinative se pot apoi suprapune peste legături covalente

simple rezultînd legături duble de un tip necunoscut în chimia organică.

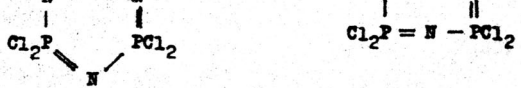
4. Cicluri formate prin covalenţe

Cele mai simple cicluri de acest tip sînt formate numai din legături σ. Pentru realizarea acestora este necesar ca elementele componente să fie cel puţin bicovalente. In toate cazurile, în aceste cicluri intervin atomi care conţin perechi de electroni neparticipanţi; în ciclurile hexaatomice electronii neparticipanţi formează un sextet determinînd stabilitatea şi proprietăţile ciclului. Datorită acelorași electroni neparticipanţi se pot imagina, pentru aceleași cicluri structuri cu legături duble şi sarcini formale pe unii atomi. Se pot da, după unii autori, mai multe structuri canonice care se suprapun.

De exemplu :



Există şi posibilitatea realizării de cicluri anorganice „aromatice" cu legături duble conjugate caz în care elementele componente ale ciclului trebuie să contribuie la formarea ciclului cu trei legături (2 σ şi una π). De exemplu :



5. Cicluri formate prin legături donor - acceptor

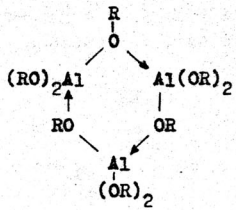
Se ştie că o legătură donor - acceptor nu se deosebeşte în mod esenţial de o legătură covalentă obişnuită şi de aceea este de aşteptat ca unele cicluri să se poată realiza cu astfel

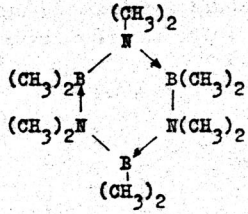
de legături coordinative prin alternare cu legături covalente simple.

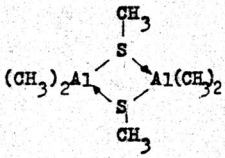
Astfel de cicluri se vor realiza de obicei cu metale, avînd ca partener un element cu electroni neparticipanți.

Compușii ciclici de acest tip sînt de fapt produși de polimerizare ai unor derivați în care atomul metalic este legat covalent de elementul electronegativ, avînd cel puțin o pereche de electroni neparticipanți.

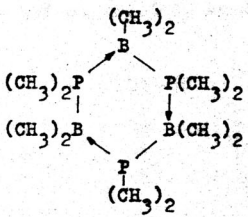
Polimerizarea apare de obicei din necesități stereochimice, datorită tendinței metalului de a-și realiza numărul de coordinație caracteristic.







Astfel de structuri se pot realiza și cu nemetale : borul cu o lacună de electroni poate accepta electroni neparticipanți de la N, P, As. Combinațiile $(CH_3)_2N - B(CH_3)_2$, $(CH_3)_2P - B(CH_3)_2$, $(CH_3)_2As - B(CH_3)_2$ de fapt polimerizează dînd structuri ciclice.



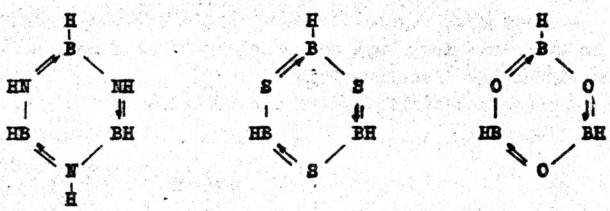
Structurile de acest tip sînt caracteristice numai chimiei anorganice. Compușii de acest fel sînt deosebit de stabili.

c. Cicluri cu legături mixte

Borul cu lacuna sa de electroni poate forma atît covalențe simple cît și legături coordinative(este de fapt singurul nemetal care se comportă astfel); el poate da și cicluri în care peste legătura σ se pot suprapune legături donor - acceptor.

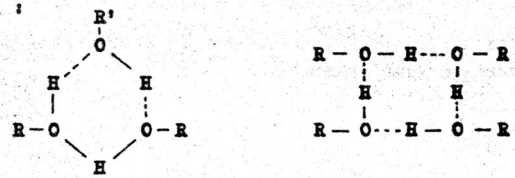
In acest fel se realizează o configurație aromatică de un tip nou, propriu numai chimiei anorganice. Asemenea structuri se întîlnesc în compușii ciclici ai B cu N, O, S.

Ca exemple pot servi: borazolul, borsulfatul și boroxolul:



4. Alte tipuri de cicluri anorganice

Trebuie să menționăm că unele cicluri anorganice se realizează prin legături de hidrogen. S-a pus în evidență faptul că unii alcooli asociați prin legături de hidrogen au structură ciclică :



O dispunere ciclică a atomilor sau grupelor de atomi se realizează și în unele categorii de complecși polinucleari (carbonili, nitrozili) ca și în borani.

Aceștia nu sînt însă compuși ciclici propriu ziși prin natura legăturilor lor.

VII.2. Clasificarea

Există posibilitatea de a clasifica compușii ciclici și cei macromoleculari anorganici în clase mari care cuprind elemente din mai multe grupe ale sistemului periodic.

Criteriul cel mai rațional de clasificare în acest caz este structura scheletului ciclic. Acest criteriu ne conduce la o primă clasificare în :

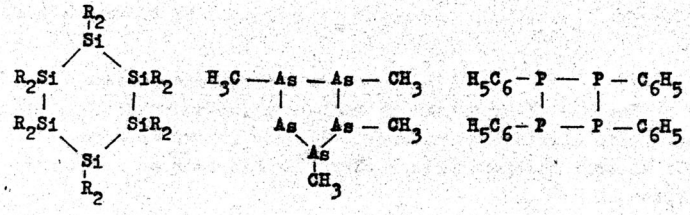
1.- compuși monociclici
- homociclici
- heterociclici alternanți (pseudo-heterociclici)
- heterociclici propriu ziși

2.- compuşi policiclici
- cu cicluri înlănţuite
- " " spiranice
- " " condensate

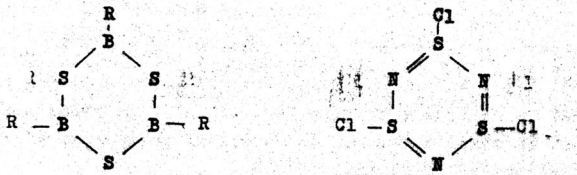
Compuşi monociclici

Aceştia sînt combinaţii care conţin un singur ciclu anorganic în structura lor. După natura elementelor constitutive ei pot fi la rîndul lor clasificaţi în :

Compuşi homociclici avînd ciclurile formate din atomii unui singur element :



Compuşi heterociclici alternanţi în care ciclul e format prin alternarea a două elemente.

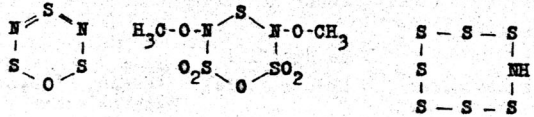


etc.

Aceşti compuşi au fost numiţi şi pseodoheterociclici pentrucă ciclul lor poate fi considerat ca un ciclu omogen, format prin repetarea unei perechi de două elemente A - B.

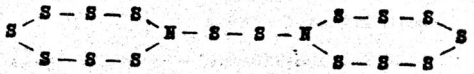
Alternarea este foarte importantă în construirea ciclurilor anorganice. Compuşii din această clasă au o mare importanţă datorită faptului că prin polimerizare formează structuri macromoleculare.

Compuşi heterociclici propriu zişi. Sînt puţin numeroşi : Ex.

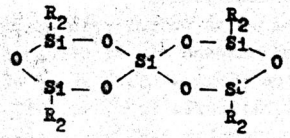


Compuşi policiclici. Aceştia prezintă o varietate foarte mare de structuri după cum ciclurile au 0, 1, 2 sau mai mulţi atomi comuni. Ei se pot clasifica la rîndul lor în :

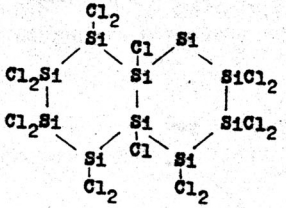
Compuşi cu cicluri înlănţuite în care ciclurile se leagă între ele prin intermediul unor catene sau punţi :

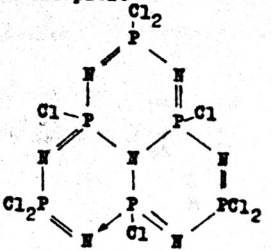


Compuşi cu cicluri spiranice în care ciclurile se unesc printr-un atom comun :

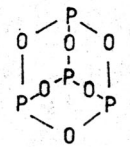


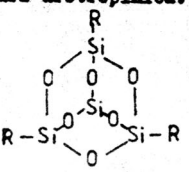
Compuşi cu cicluri condensate, cea mai vastă clasă de compuşi policiclici, incluzînd şi homociclurile condensate cît şi heterociclurile alternante ca în exemplele :





Un caz particular al combinaţiilor cu cicluri condensate, îl constituie compuşii cu structură urotropinică:





Heteropoliacizii sînt şi ei compuşi policiclici cu cicluri condensate.

Nomenclatură

In ceea ce privește nomenclatura ciclurilor anorganice, pînă în prezent nu este un sistem unitar, unanim acceptat. Singurii compuși ciclici anorganici pe care Comisia Internațională pentru nomenclatură, publicată de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (I U P A C) sînt :

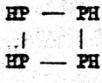
$(HPO_3)_3$ - acid trimetafosforic

$(HPO_3)_4$ - acid tetrametafosforic

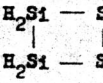
$(HBO_2)_3$ - acid trimetaboric

$(NPCl_2)_3$ - diclorură trifosfonitridică

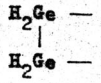
Pentru compușii homociclici se dă un criteriu destul de rațional : denumirea acestora se formează din prefixul ciclo- urmat de un alt prefix care indică mărimea ciclului și dă numele hidrurii corespunzătoare. Astfel ciclurile cu P, As, Si, Ge, se numesc: ciclofosfine, cicloarsine, ciclosilani, ciclogermani.



ciclotetrafosfină



ciclotetrasilan

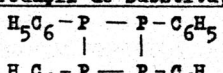


ciclotetragerman

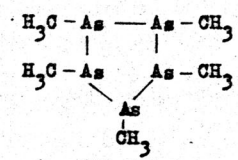
ciclopentafosfină

ciclohexaarsină

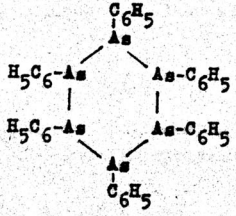
Produșii de substituție :



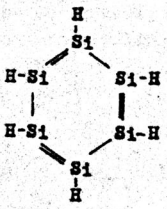
tetrafenilciclo tetrafosfină (I)



pentametilciclo pentaarsină (II)



hexafenilciclohexaarsină (IV)

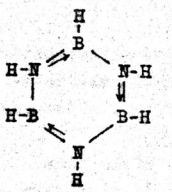


ciclohexasiltrien (IV)

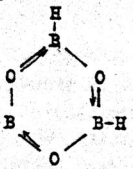
Denumiri vechi fosfobenzen (I), arsenometan (II), arsenobenzen (III), sînt necorespunzătoare realităţii şi trebuie înlocuite.

Compuşii heterociclici alternanţi sau pseudoheterociclici sînt foarte numeroşi şi ridică probleme grele de nomenclatură.

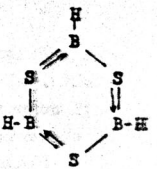
Iată cîteva exemple :



borazol
borazen
borazin
triborin-H-B
triimin

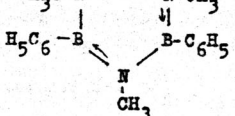


boraxol
boraxin



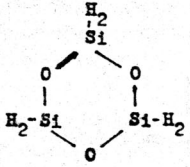
borsulfol

In cazul produşilor de substituţie, se precizează dacă substituientul este fixat la B sau la N.

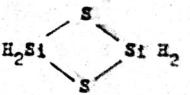


B - trifenil,
N - trimetilborazol

La ciclurile cu siliciu :

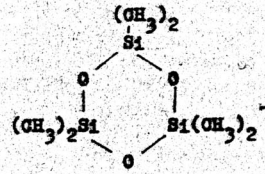


ciclotrisiloxan



ciclodisiltian

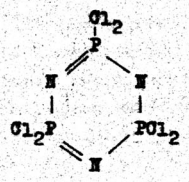
Pentru produşii de substituţie se indică numărul şi natura radicalilor :



hexametil-ciclotrisiloxan

La seleniu la fel.

Pentru fosfor :

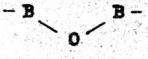


clorură de trifosfonitril (hexaclorotrifosfonitril)

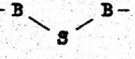
Pentru o nomenclatură raţională în cazul compuşilor heterociclici alternanţi trebuie să ţinem seama de următoarele fapte : toţi compuşii pseudoheterociclici conţin O, N, S care alternează cu elemente mai electropozitive ca ele.

Denumirea lor se va face astfel : prefixul ciclo plus numele elementului mai electropozitiv (B, Si, P, S) plus terminaţiile oxan, azen, tian conform compoziţiei ciclului.

Cînd în moleculă există legături duble terminaţia este azen. In denumire trebuie să apară şi gradul de polimerizare.

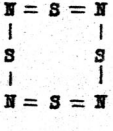


ciclotriboroxan



ciclotribortian

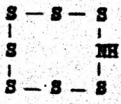
ciclotritiazen



ciclotetratiazen

ciclotetrasulfazen

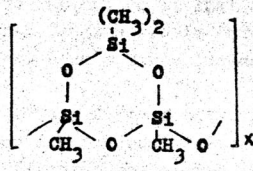
Pentru compuşii heterociclici propriu zişi este foarte greu să se dea o regulă generală. De obicei nomenclatura lor va evidenţia formula structurală.



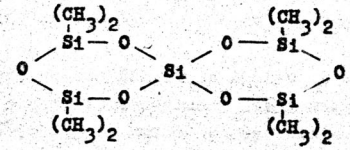
heptasulfimidă

tetrasulfdinitrură

Nomenclatura compuşilor policiclici este deosebit de dificil de realizat. Ex:



poli-tetrametilciclotrisiloxan



octametil-spiro (2,2) pentasiloxan

Compuşi monocicilici

Compuşii care conţin cicluri formate din atomii unui singur element sînt puţin numeroşi. Proprietatea de a forma cicluri omogene este mult mai puţin caracteristică altor elemente decît carbonului.

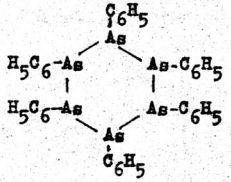
Dintre puţinii compuşi de acest fel cunoscuţi pînă în prezent vom prezenta cîţiva mai importanţi :

Un compus arsenociclic aşa numitul arsenobenzen, preparat de A.Michaelis şi A.Schultze în funcţie de compoziţie i-a fost atribuită structura :

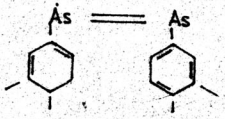
$$H_5C_6 - As = As - C_6H_5$$

F.F.Blicke şi F.D.Smith au determinat greutatea moleculară a arsenobenzenului şi au constatat că este polimer de forma : $(C_6H_5As)_6$.

Ulterior E.N.Hughes şi J.Waser au studiat roentgenografic structura compusului şi au constatat că este ciclic :



Un derivat al său este salvarsanul formulat astfel iniţial :



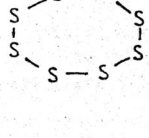
In realitate el este un polimer avînd ca schelet un ciclu hexaarsenic.

Astăzi se cunosc foarte mulţi derivaţi ai arsenobenzenului sintetizaţi în scop farmaceutic - toţi fiind compuşi ciclici.

Elementele grupei a VI-a sînt bicovalente şi deci capabile să formeze cicluri în stare elementară chiar fără a avea substituienţi pe ciclu.

Sulful elementar prezintă numeroase stări alotropice ($S\ \alpha$, β, μ, ρ, π etc.). Unele din aceste modificaţii conţin molecule ciclice. Sulful ciclic, S_8, este forma obişnuită sulf α (rombic) care la 95°C se transformă în sulf β format tot din molecule S_8.

Molecula ciclică pentru S_8 a fost atribuită pentru prima dată de W.Copisaroff. Prin determinări roentgenografice s-a stabilit că molecula S_8 este un ciclu neplan (forma coroană), cu distanţa S - S = 2,037 Å iar unghiul S - S - S = 107°48'.

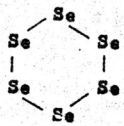


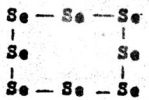
Ciclul acesta este stabil. La topire totuşi ciclul se deschide cu formarea unor catene liniare S_8 care se unesc şi formează macromolecule. Ciclul poate fi desfăcut de unii reactivi chimici: H_2SO_3, $NaNO_2$, Ar_3P. Se cunoaşte şi un sulf ciclic S_6, obţinut de E.C.Engel prin tratarea unei soluţii saturate de $Na_2S_2O_3$ cu H_2SO_4, sulful fiind extras cu toluen (sulf rombic).

In acest caz distanţa S - S = 2,0 Å, unghiul S - S - S = 100° - ciclul fiind neplan.

Seleniul se aseamănă mult cu sulful şi formează şi el cicluri asemănătoare.

Seleniul elementar se cunoaşte sub formă de varietăţi alotropice diferite între care menţionăm Se_8, Se_6 :

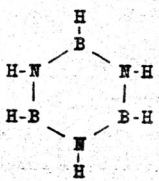




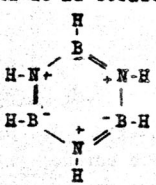
Cicluri alternante cu bor şi azot

Borazolul şi derivaţi

In chimia ciclurilor cu bor şi azot se cunosc doar compuşi trimeri cu cicluri hexaatomice derivînd de la borazol $B_3N_3H_6$:



sau



Borazolul a fost obţinut în stare pură şi datorită asemănării structurii şi proprietăţilor sale cu ale benzenului a fost denumit borazol sau benzen anorganic. In ultimii ani în literatura americană e numit şi borazen şi triborintriimină.

Borazolul a fost descoperit în 1926 de A.Stock şi E.Pohland. Se cunosc mai multe metode de preparare.

1. Prin descompunerea termică la 200°C a diamoniatul diboranului :

$$3\ B_2H_6(NH_3)_2 \longrightarrow 2\ B_3N_3H_6 + 12\ H_2 \quad \text{(lichid incolor)}$$

2. Cu randament mai bun se poate obţine prin încălzirea unui amestec de tetraboran şi amoniac (Stock, Wiberg, Martini) :

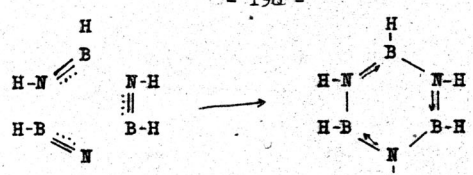
$$B_4H_{10} + 4\ NH_3 \longrightarrow 4/3\ (BNH_2)_3 + 7\ H_2$$

3. Wiberg şi Bolz au stabilit condiţiile optime ale reacţiei (din diamoniat diboran) în tub închis la 200°, p=1 atm. proporţia diboran : NH_3 1 : 2.

Mecanismul de formare al borazolului ar fi :

$$B_2H_6 \xrightarrow{NH_3} H_3B.....NH_3 \xrightarrow{-H_2} H_2B{=}NH_2 \xrightarrow{-H_2} HB{\equiv}NH$$

"etan"anorganic — "etilenă" anorg. — "acetilenă" anorganică



acetilenă anorganică benzen anorganic

Liniile punctate reprezintă legături de tip N→B, donor - acceptor.

Mecanismul propus este confirmat de desfăşurarea reacţiilor dintre boran şi aminele primare, secundare şi terţiare. De exemplu boranul cu trimetilamina dă un compus de adiţie :

$$B_2H_6 \xrightarrow{NR_3} H_3B \cdots NR_3$$

Utilizînd dimetilamina reacţia are loc :

$$B_2H_6 \xrightarrow{+NHR_2} H_3B \cdots NHR_2 \xrightarrow{-H_2} H_2B \cdots NR_2$$

G.Schoeffer, H.I.Schlessinger au elaborat o metodă nouă de obţinere a borazolului, tot pe cale chimică, bazată pe descompunerea amestecului de borhidrură de litiu $LiBH_4$ cu NH_4Cl la 290 - 300°C :

$$3\ LiBH_4 + 3\ NH_4Cl \rightarrow B_3N_3H_6 + 9\ H_2 + 3\ LiCl$$

Mecanismul reacţiei poate fi explicat în două moduri :

$$6\ NH_4Cl \longrightarrow 6\ NH_3 + 6\ HCl$$

$$6\ HCl + 6\ Li[BH_4] \longrightarrow 3\ B_2H_6 + 6LiCl + 6\ H_2$$

$$3\ B_2H_6 + 6\ NH_3 \longrightarrow 2\ B_3N_3H_6 + 12\ H_2$$

$$6\ Li[BH_4] + 6\ NH_4Cl \longrightarrow 2\ B_3N_3H_6 + 18\ H_2 + 6\ LiCl$$

sau :

$$3\ Li[BH_4] + 3\ NH_4Cl \longrightarrow 3\ NH_4[BH_4] + 3\ LiCl$$

$$3\ NH_4\ BH_4 \xrightarrow{-H_2} 3\ H_3N \cdots BH_3 \xrightarrow{-H_2} 3\ H_2N = BH_2 \xrightarrow{-H_2}$$

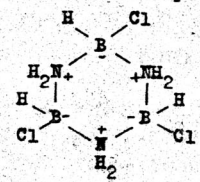
$$\longrightarrow 3\ HN \equiv BH \longrightarrow B_3N_3H_6$$

Borazolul este un lichid incolor, volatil cu miros caracteristic aromatic. Borazolul solid cristalizează în sistem pătratic. El este foarte stabil. După o încălzire de 12 ore la 500°C compusul nu este decît parţial descompus, cu formarea unui polimer solid $(BNH)_x$. Descompunerea apreciabilă are loc abia la 800-900°C.

Totuşi borazolul se descompune încet, la păstrare îndelungată chiar la temperatura camerei.

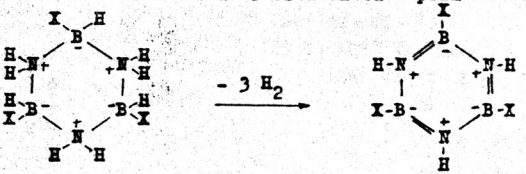
Borazolul reacţionează foarte uşor cu numeroase substanţe. La temperatura camerei el hidrolizează rapid, în prezenţa urmelor de apă, formînd acid boric $B(OH)_3$, NH_3 şi H_2.
La temperatură scăzută sub 0^oC adiţionează apă dînd un trihidrat. La fel se comportă faţă de compuşi HX (HCl, HBr, CH_3OH). NH_3 se adiţionează foarte greu.

De exemplu Wiberg şi Martini au studiat adiţia HCl cu formarea unui compus nevolatil, alb, salin cu structura :



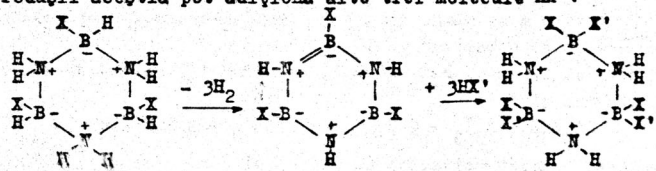
Studiile efectuate au arătat că adiţia nu se produce ca urmare a fixării compusului HX la B sau N, în cea de a 4-a poziţie coordinativă cu formare de $[BH-NH(HCl)]_3$ sau $[-BH(H_2O)-NH]_3$ deoarece reacţia cu acizii halogenaţi nu are loc instantaneu.

Compuşii de adiţie se descompun uşor, cu degajare de hidrogen, ceea ce are ca rezultat substituirea H prin X :



tribrom borazol (X = Br)

Produşii aceştia pot adiţiona alte trei molecule HX :



Reacţiile acestea sînt analoage cu cele de adiţie şi substituţie la benzen.

S-a încercat hidrogenarea catalitică a borazolului dar în acest caz a avut loc o degajare de amoniac şi obţinere de compuşi macromoleculari.

Atomii de hidrogen din borazol se pot substitui cu halogenuri de bor (BCl_3, BBr_3).

Borazolul este un reducător puternic. El reduce la rece $KMnO_4$ pînă la Mn^{2+}, Cu^{2+} şi Ni^{2+} la Cu şi Ni.

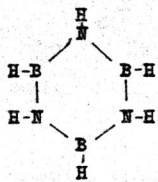
Deşi borazolul se aseamănă mult cu benzenul din punct de vedere al structurii şi proprietăţilor fizice şi chimice, între aceste două combinaţii există o deosebire remarcabilă în privinţa reactivităţii: reacţiile de adiţie, substituţie, rupere a ciclului, decurg mult mai uşor în cazul borazolului. Reacţiile la care participă atestă caracterul aromatic al borazolului.

Dovedirea structurii borazolului pe cale chimică

Unui compus cu compoziţia $B_3N_3H_6$ i se pot atribui foarte multe formule de structură (catene simple, liniare, catene duble, cicluri de 3,4,5 sau 6 atomi).

Dar, stabilitatea termică ridicată a borazolului face foarte puţin probabilă prezenţa unei legături B - B sau N - N. Deci el va conţine numai legături B - N prin alternare.

Se pot scrie o serie de structuri ca :

1. $HB = N - BH - NH - BH - NH_2$
2. $H_2B - N = B - NH - BH - NH_2$
3. $H_2B - NH - BH - NH - B = NH$
4. $HN = B - N - BH - NH_2$ (BH_2)
5. $HB - N - BH_2$ ($HN - B - NH_2$)
6. 

Pentru a se alege structura reală s-a urmărit hidroliza produselor de substituţie.

Un derivat trimetil $B_3N_3H_3(CH_3)_3$ la hidroliză formează acid boric, metilamină şi H_2 :

$$B_3N_3H_3(CH_3)_3 + 9\ HOH \longrightarrow 3\ B(OH)_3 + 3\ H_2N - CH_3 + 3\ H_2$$

Formarea metilaminei arată că radicalul $-CH_3$ e legat la atomul de azot al borazolului substituit, înlocuind cîte un atom de hidrogen. Deci în borazol la fiecare atom de azot trebuie să fie legat un atom de hidrogen.

Pe de altă parte Harwitz şi Burg au obţinut un alt derivat trimetilic al borazolului care la hidroliză dă amoniac şi acid

metilboric ceea ce arată că la fiecare atom de bor e legată o grupare metil. Deci în borazol la fiecare B este un atom H.

$$B_3N_3H_3(CH_3)_3 + 6\ HOH \rightarrow 3\ H_3C - B(OH)_2 + 3\ NH_3$$

Aceste reacţii arată că unica formulă valabilă este ultima (6)

Structura borazolului

Deşi structura ciclică a borazolului a fost dovedită prin mijloace chimice, numai metodele fizice permiteau determinarea distanţelor interatomice şi configuraţia exactă a moleculei.

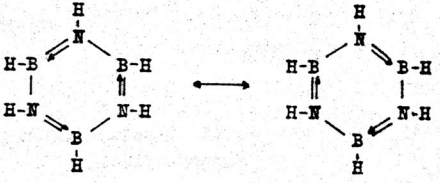
A.Stock şi R.Wierl au făcut un studiu electronografic asupra structurii borazolului, stabilind că structura sa constă dintr-un ciclu plan, hexagonal, în care alternează atomii de B şi N.

S.H.Bauer a stabilit pe baza unei metode identice asemănarea borazolului cu benzenul: hexagon regulat cu vîrfurile ocupate de N şi B dispuşi alternativ.

Distanţa B - N = 1,44 Å ; B - H = 1,20 Å , N - H = 1,20 Å .

Legătura simplă B - N = 1,56 Å în $H_3B - NH - BH_3$. Legătura B - N în borazol are caracter parţial de dublă legătură, dovadă a caracterului aromatic al ciclului.

Aceasta se datoreşte faptului că electronii neparticipanţi ai azotului stabilesc legături coordinative suplimentare cu atomul de bor care are o lacună :



Se admite şi aici o rezonanţă între două structuri Kékulé ca la benzen.

Cicluri alternative cu siliciu şi oxigen

Compuşii ciclici cu siliciu şi oxigen reprezintă un capitol foarte important în chimia ciclurilor anorganice, atît datorită numărului lor mare dar mai ales datorită aplicaţiilor practice.

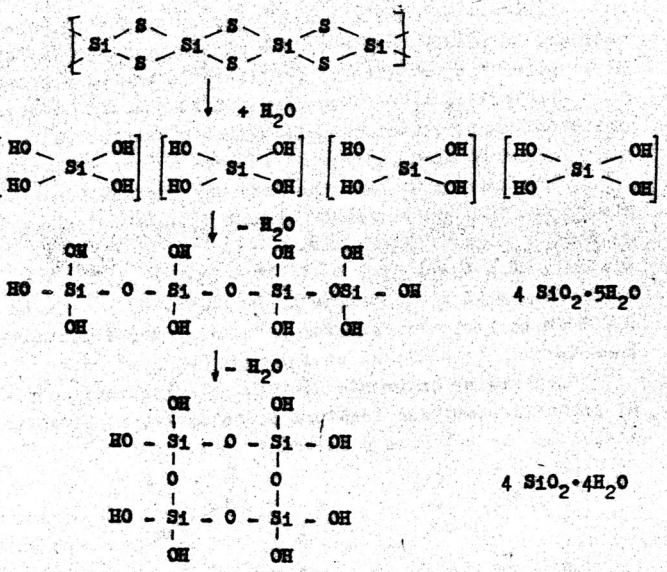
Primul compus ciclic siloxanic $Cl_8Si_4O_4$ a fost obţinut în 1876 de L.Troost şi P.Hauterfeiulle; prima silicomă ciclică $[(C_6H_5)_2SiO]_3$, a fost preparată în 1905 de W.Dilthey, N.L.Bragg şi J.West, au studiat beriliu $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ şi au dovedit existenţa unui ciclu $(Si_6O_{18})^{12-}$.

Silicaţi

Proprietăţile acidului silicic de a polimeriza este cunoscută de mult timp.

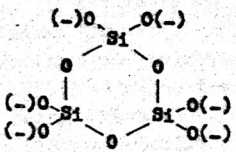
Obţinerea acidului silicic sub formă de trimer sau tetramer este foarte dificilă din cauza tendinţei pronunţate de condensare a grupelor Si - OH.

R.Schwartz a arătat că acidul tetrametasilicic se formează la hidroliza sulfurii de siliciu :



Metasilicaţii sînt foarte stabili şi structura anionilor a fost pusă în evidenţă prin studii roentgenografice.

Ciclul $(Si_3O_9)^{6-}$ are structură :



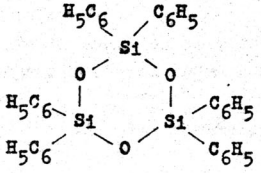
Siliconi sau ciclosiloxani

Alchil şi aril derivaţii se pot obţine prin mai multe metode.

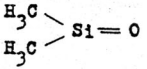
Ciclosiloxanii se pot obţine prin deshidratarea dihidro diaril silanului $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ prin încălzire.

$$SiCl_4 + 2\ CH_3MgCl \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2 + 2\ MgCl_2$$

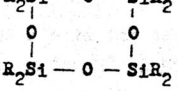
W.Dilthey a obţinut difenil siliconа trimeră $[(C_6H_5)_2SiO]_3$ cu structura :



O altă metodă este hidroliza diclor diaril silanilor. In urma hidrolizei se formează mai întîi dihidroxiderivatul prin a cărui condensare se obţin compuşi ciclici. In prezenţa unui exces de apă şi în mediu acid după K.A.Andrianov formarea ciclurilor poate avea loc prin polimerizarea siliconei monomere



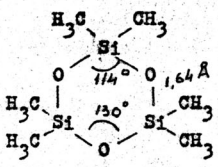
La hidroliză se obţin cicluri cu 3, 4, 6 √ cel mai stabil este ciclul octaatomic :



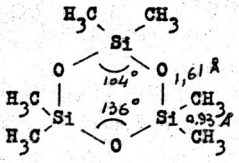
Ciclosiloxanii alchilici sînt lichide uleioase, incolore, vîscoase. Arilderivaţii sînt substanţe cristaline. Toţi sînt solubili în solvenţii organici obişnuiţi.

Pentru elucidarea structurii ciclosiloxanilor s-au utilizat: roentgenografia, spectroscopia Raman şi IR. De exemplu structura $[(CH_3)_2SiO]_3$ s-a pus în evidenţă prin studiul roentgenografic al derivatului metilic.

S-a constatat că ciclul este plan iar configuraţia moleculară este cu



după Rochow

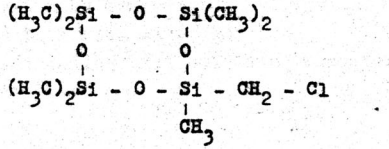


după Peyrone

Organociclosiloxanii sînt combinaţii foarte stabile în interval larg de temperaturi.

Ciclurile siloxanice sînt stabile la acţiunea diferiţilor reactivi. Foarte des reacţiile decurg numai la substituent lăsînd intact ciclul.

De exemplu la clorurarea $[(CH_3)_2SiO]_4$ se obţine :



Desfacerea ciclurilor siloxanice se poate realiza prin tratare cu alcalii concentrate sau cu acid clorhidric concentrat. In acest caz, ciclurile se desfac iar catenele se unesc în lanţuri macromoleculare lungi.

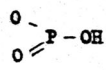
$FeCl_3$, H_2SO_4 şi sărurile sale pot şi ele să desfacă ciclurile siloxanice transformîndu-le în catene deschise.

Cicluri alternante cu fosfor şi oxigen

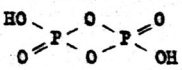
Prin alternarea atomilor de fosfor şi oxigen se realizează cicluri cunoscute în acizii metafosforici, în sărurile şi esterii lor.

Acizii metafosforici, de compoziţie $(HPO_3)_x$ formează o serie polimer - omoloagă, trimerul şi tetramerul fiind termenii cei mai bine studiaţi.

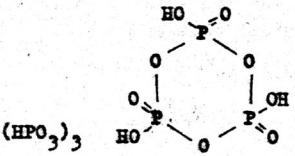
Primii şase termeni ai seriei acizilor metafosforici sînt :



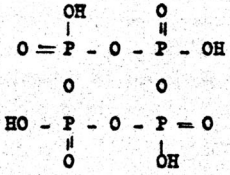
HPO_3



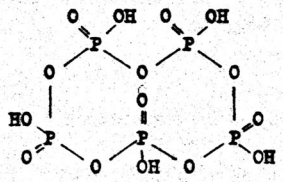
$(HPO_3)_2$



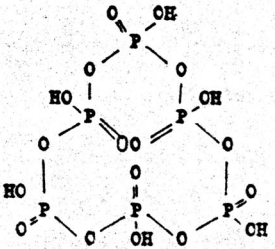
$(HPO_3)_3$



$(HPO_3)_4$

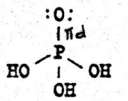


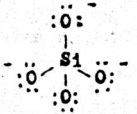
$(HPO_3)_5$



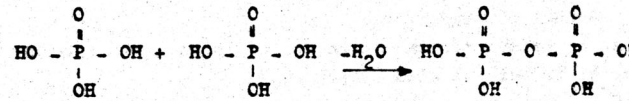
$(HPO_3)_6$

Fosforul are față de oxigen numărul de coordinație 4, deci la fel cu siliciul va forma tetraedre PO_4. Dar deosebit de siliciu la care tetraedrele se pot uni prin patru vîrfuri comune, la polifosfați tetraedrele PO_4, se pot uni cel mult prin trei vîrfuri comune căci una din legături P - O este dublă :



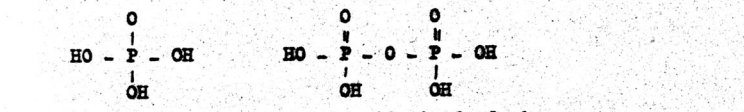


In compușii monociclici tetraedrele se unesc prin două vîrfuri comune. Unirea grupelor PO_4 se realizează datorită tendinței acizilor fosforici simpli, de exemplu H_3PO_4, de a elimina apă intermolecular trecînd, în urma unei reacții de condensare în acizi polifosforici mai complecși



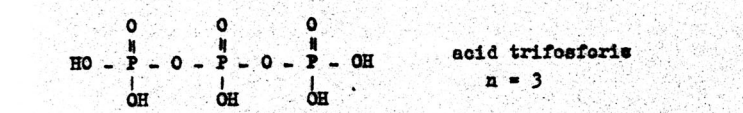
După clasificarea dată de Thilo există trei grupe mari de fosfați : 1) metafosfați, 2) polifosfați, 3) fosfați rețelari. Metafosfații sînt acizi de compoziție $(HPO_3)_x$ și au structură ciclică.

Polifosfaţii formează o serie polimer - omoloagă de compuşi de compoziţie generală $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ sau $M_nH_2P_nO_{3n+1}$ în care n = 1, $\longrightarrow 10^6$. Moleculele lor au formă de lanţ. De exemplu :



acid ortofosforic — acid pirofosforic

n = 1 — n = 2



acid trifosforic

n = 3

Fosfaţii reţelari sînt compuşi în care tetraedrele se leagă prin trei vîrfuri. Aici sînt cuprinşi compuşi izometafosfaţii, ultrafosfaţii etc.

Acidul monometafosforic

Primul termen al seriei acizilor metafosforici nu este cunoscut nici sub formă de acid liber, nici ca săruri. Constituţia sa ar trebui să fie

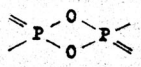
dar nu există compuşi care conţin gruparea

ci numai polimerii acestuia. Este de remarcat că în acidul monometafosforic fosforul are numărul de coordinaţie 4, caracteristic P^{5+}. De aceea este foarte puţin probabilă existenţa monomerului. Există o serie de săruri considerate monometafosfaţi şi care în realitate sînt polimeri.

Acidul dimetafosforic

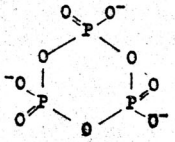
El ar fi primul termen ciclic din seria omoloagă a metafosfaţilor şi trebuie să aibă structura :

In lucrări recente s-a arătat că un astfel de compus nu poate exista din cauza unor impedimente sterice şi a puternicei respingeri coulombiene dintre cele două tetraedre (L.Pauling)

Toate încercările făcute de o serie de cercetători pentru a obține dimetafosfați au condus de fapt la obținerea unor compuși mai complicați. Se știe clar azi, din date sigure, că ciclul tetraatomic  nu poate exista iar așa zișii dimetafosfați sînt de fapt compuși cu cicluri mari (tri sau tetrametafosfați).

Acidul trimetafosforic

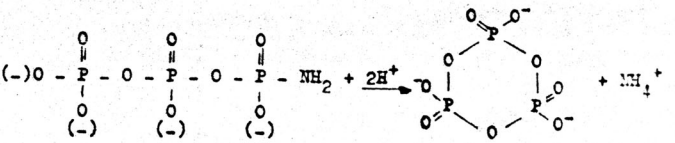
$H_3P_3O_9$ este primul termen al acestei serii care există cu adevărat atît sub formă de acid liber, cît și sub formă de săruri. Sărurile sale sînt stabile și se obțin ușor. Stabilitatea lor se explică prin prezența unui ciclu hexaatomic fără tensiune în care trei atomi de fosfor alternează cu trei atomi de oxigeni.



Anionul caracteristic este de forma :

El se poate obține prin încălzirea la aproximativ 300°C a NaH_2PO_4.

Se mai poate obține prin hidroliza monoamidotrifosfatului în mediu acid :



Se cunosc săruri ale acestui acid. De exemplu cele obținute de Fleitman și Henneberg :

$Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$; $Ag_3P_3O_9 \cdot H_2O$; $Pb_3(P_3O_9)_2 \cdot 3H_2O$;

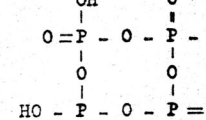
$Na_3P_3O_9$; $Ag_3P_3O_9$; $BaNaP_3O_9$ etc. toate solubile.

Obținerea acidului trimetafosforic liber a fost făcută de K.Krabe și G. Jander prin tratarea sării de plumb cu SH_2. Studiile efectuate au relevat că acidul trimetafosforic este un acid foarte tare, ale cărei constante de disociere sînt foarte apropiate între ele. El se comportă ca un acid monobazic total disociat.

Fenomenul este analog cu disocierea heteropoliacizilor, acizi tari care disociază simultan 3,4,5 atomi de hidrogen ,

fenomen numit „disociaţie unică" (Liteanu - Rîpan). Disociaţia unică este o proprietate generală a acizilor condensaţi.

Acidul tetrametafosforic are un ciclu octoatomic format prin alternarea a patru atomi de fosfor cu patru atomi de oxigeni :

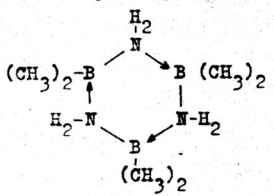


Sărurile sale se pot obţine prin mai multe metode. De exemplu prin încălzirea oxizilor metalelor grele cu exces de acid fosforic. De exemplu: $Cu_2P_4O_{12}$; $Ni_2P_4O_{12}$; $Ba_2P_4O_{12}$; $Bi_4(P_4O_{12})_3$.

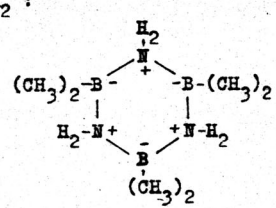
Compuşi ciclici coordinativi

Prin polimerizarea unor compuşi în care un atom are o lacună electronică şi altul un dublet neparticipant se realizează legături de tip donor - acceptor.

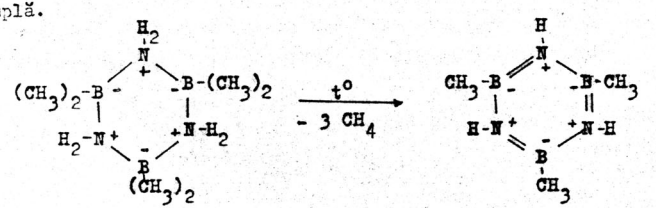
Un exemplu tipic este $(CH_3)_2B - NH_2$:



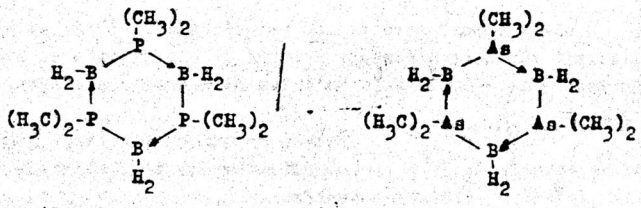
sau



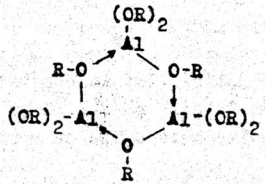
Acesta la încălzire elimină metan şi trece în derivat de borazol caz în care legătura coordinativă trece în legătură covalentă simplă.

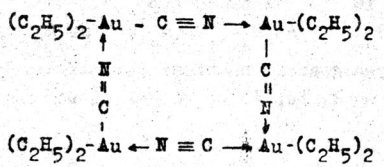


A.B.Burg şi R.I.Wagner au descris compuşi analogi cu bor şi fosfor de acest tip : fosfinoborine.



Alcoolaţii de aluminiu sînt de acelaşi tip :





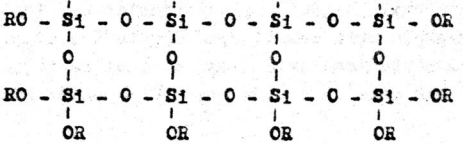
Un compus coordinativ este şi cianura de dietil aur (tetramer) $[(C_2H_5)_2AuCN]_4$. Ea are structura :

In aceşti compuşi metalul are numărul de coordinaţie patru. Polimerizarea, cu formarea configuraţiei ciclice se poate explica prin tendinţa metalului de a-şi realiza numărul de coordinaţie caracteristic.

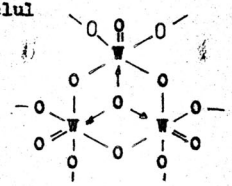
Compuşi policiclici

Diferitele cicluri se pot lega între ele prin punţi sau prin catene de mai mulţi atomi.

De remarcat, compuşii ciclici polisiloxanici. R.Schwartz şi A.Kessler au obţinut prin hidroliza unor esteri monociclici $[(RO)_2SiO]_4$ compuşi cu cicluri condensate :



O clasă interesantă de compuşi ciclici sînt izo şi heteropoliacizii. In aceşti compuşi numărul de coordinaţie al atomului principal este = 6 (W, Mo). Unitatea structurală a acestora este ciclul



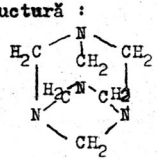
Atomul de oxigen face trei legături coordinative cu trei atomi de wolfram.

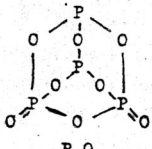
Un caz particular de compuşi policiclici îl constituie compuşii cu structură urotropinică. Se ştie că oxizii şi sulfurile de P, As, Sb, B au greutăţi moleculare duble ce corespund formulelor :

P_4O_6 P_4O_{10} As_4O_6 B_4O_6 Sb_4O_6

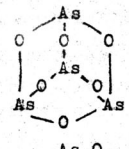
P_4S_{10} As_4S_6 B_4S_6 Sb_4S_6

Prin studii roentgenografice numeroşi cercetători au arătat că urotropina şi oxizii de P, As, Sb ca şi cel de bor au aceeaşi structură :

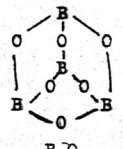




P_4O_{10}



As_4O_6

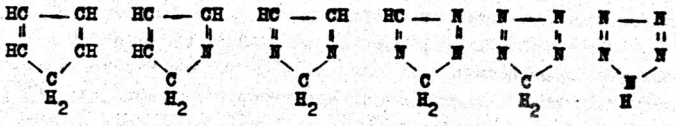


B_4O_6

In sulfurile respective sulful înlocuieşte oxigenul.

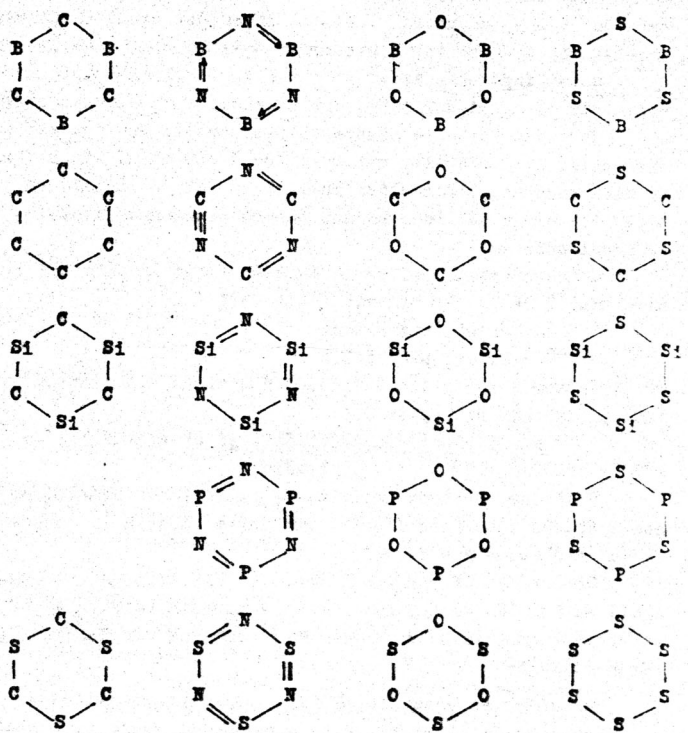
VII.3. Factorii care determină structura şi stabilitatea ciclurilor anorganice

Din cele prezentate pînă acum reiese faptul că între ciclurile organice şi anorganice nu există vreo deosebire esenţială. Intre ciclurile organice şi anorganice are loc o trecere, continuă. De exemplu prin substituţia treptată a atomilor de carbon din ciclopentadienă prin atomi de azot se obţine o serie de heterocicli din care ultimul ,pentazolul,- este un ciclu anorganic :



Ținînd cont de aceasta terazolul poate fi considerat un ciclu anorganic în care carbonul este heteroatom. De altfel, în realitate trecerea între chimia organică și anorganică nu se face brusc ci în mod treptat prin intermediul unui domeniu comun.

Să dăm cîteva exemple :



Se observă bine că ciclurile organice se încadrează foarte bine printre cele anorganice formînd un sistem unitar.

Intre ciclurile organice şi anorganice nu există o deosebire de principiu nici din punct de vedere stereochimic. Cercetările roentgenografice şi spectroscopice Raman, IR, UV au arătat că şi ciclurile anorganice hexaatomice care conţin legături duble conjugate au structură plană. Cele formate numai din legături simple au configuraţie sterică scaun cu excepţia celor dublate de legături donor - acceptor.

Totuşi trebuie să recunoaştem că între ciclurile organice şi anorganice există deosebiri. In chimia organică ciclurile omogene (C - C) au un rol mult mai important decît în chimia anorganică, în care rolul predominant îl au ciclurile alternante.

Acest fapt este legat de capacitatea elementelor de a se concatena şi de stabilitatea concatenărilor omogene şi eterogene.

Spre deosebire de carbon, alte elemente nu formează catene omogene, stabile, mai lungi de 5 - 6 atomi (în hidruri) şi nici compuşii homociclici nu sînt la fel de stabili ca ciclurile organice. Doar sulful dă catene omogene stabile , eventual seleniu.

Concatenarea atomilor în lanţuri lungi sau cicluri este determinată de două categorii de factori :

- factori energetici
- factori stereochimici

Factorii energetici sînt dependenţi de electronegativitate şi energia de legătură.

Rolul electronegativităţii şi al energiilor de legătură

Urmărind electronegativitatea elementelor nemetalice se poate scoate în evidenţă o relaţie între aceasta şi capacitatea de concatenare a elementelor.

Se observă că elementele care au electronegativitatea egală cu 2,5 (C, S) sau apropiată de această valoare (Se=2,4) prezintă proprietatea de concatenare omogenă dînd cicluri şi catene stabile.

Din tabel se constată că media electronegativităţilor elementelor grupelor I şi VII este aproximativ egală cu electronegativitatea elementului din grupa a IV-a a aceleiaşi perioade (prin X se va nota electronegativitatea).

Grupa I	Grupa III	Grupa IV	Grupa V	Grupa VI	Grupa VII	Media $\frac{X_I+X_{VII}}{2}=\bar{X}$
Li 0,95	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4	2,48
Na 0,9	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,5	1,95
K 0,8		Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	1,80
		Ti 1,8	V 1,9			
Rb 0,80		Sn 1,8				
		Zr 1,5	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,5	1,68
Cs 0,75		Pb 1,6		Mo 2,1		
		Hf 1,4		W 2,0		1,48

Din punct de vedere al electronegativităţii, grupa IV ocupă un rol intermediar. Făcînd media între X al celui mai electronegativ element din sistemul periodic F şi X_{Cs} obţinem :

$$\bar{X} = \frac{X_F + X_{Cs}}{2} \simeq 2,4$$

o valoare apropiată de X_C.

Electronegativitate scăzută înseamnă o tendinţă pronunţată de a ceda electroni, X mare - tendinţa de a primi electroni.

Deci o valoare a electronegativităţii egală cu 2,4 pînă la 2,5 corespunde celei mai scăzute tendinţe de a ceda sau primi electroni, deci unei reactivităţi chimice minime. Aşa se poate explica stabilitatea homociclurilor elementelor C, S, Se. In acelaşi mod se poate explica şi nestabilitatea ciclurilor omogene ale altor elemente.

Pentru elemente cu $X > 2,5$ concatenarea omogenă este foarte reactivă şi nestabilă, datorită tendinţei de a primi electroni. Intr-un astfel de ciclu se va crea o tensiune electronegativă (exemplu pentru azot şi oxigen).

Dacă elementul are $X < 2,5$ combinaţia formată este tot foarte reactivă datorită tendinţei de a ceda electroni; într-un astfel de ciclu omogen (homociclu) va apare o tensiune electropozitivă şi ciclul va avea tendinţa de a ceda electroni, deci de a se oxida (exemplu homocicluri ale Si, P, Ge, As).

Cele arătate mai sus ne permit să explicăm stabilitatea mult mai mare a ciclurilor formate prin alternare (pseudoheterociclurile). Prin alternarea unor elemente cu X scăzut şi respectiv ridicat ($2,5 < X > 2,5$) se va realiza o compensare a acestor tendinţe prin deplasarea electronilor de la elementul mai electropozitiv la cel mai electronegativ. Se realizează astfel legături polare, cu caracter parţial ionic, caracter care după L.Pauling depinde de diferenţa între X celor doi atomi care se leagă după ecuaţia :

$$i = 1 - e^{-0,5(x_A - x_B)^2}$$

i = proporţia de caracter ionic al legăturii A - B

e = baza sistemului natural de logaritmi

x_A, x_B = electronegativitatea celor doi atomi A,B.

Rezultă deci că cu cît media $\frac{x_A + x_B}{2}$ va fi mai apropiată de 2,5, ciclul va fi mai stabil.

I.Haiduc a calculat media electronegativităţilor pentru un număr mare de perechi de elemente egal cu :

$$C_{20}^2 = \frac{20 \cdot 19}{2} = 190$$

pentru a determina care din ele vor putea forma cicluri prin alternare.

Urmărind tabelul (p.215) se pot trage o serie de concluzii:

Se constată că toţi compuşii ciclici şi macromoleculari, organici şi anorganici, care se cunosc pînă în prezent, au ciclul sau catena formată prin alternarea atomilor unor elemente pentru care media $\frac{x_A + x_B}{2}$ este cuprinsă între $2,5 \pm 0,35$.

Din cele 190 perechi de elemente numai 66 ar putea forma compuşi ciclici, ele satisfăcînd condiţia electronegativităţii medii. In acest interval se vor încadra următoarele perechi de elemente :

B - C	C - C	N - Si	O - Al	O - Ge	Si - S
B - N	C - N	N - P	O - Si	O - As	S - S
B - S	C - S	N - S	P - O	O - Se	S - C
B - O	C - Si	N - As	O - Ti	O - Sb	S - P
	C - As	N - Se	O - V	O - Mo	Se - S
				O - W	

De la regula dată se abat numai perechile C - C şi S - O care deşi au $\bar{x} = 3$ formează cicluri. Totuşi acestea sînt puţin stabile mai ales la acţiunea apei.

Electronegativităţi şi energii de legături.

Nr. crt.	Legătura	$\bar{x}$	$x_A - x_B$	Grad de ionicitate	E K cal/g	
					Pauling	Cottrell
1.	S --S	2,5	0	0	63,8	64
2.	C - C	2,5	0	0	58,6	66,2
3.	Se - Se	2,4	0	0	57,6	50
4.	P - P	2,1	0	0	18,9	48
5.	Sb - Sb	2,1	0	0	42	29
6.	As - As	2,0	0	0	39	35
7.	Si - Si	1,8	0	0	42,6	45
8.	Ge - Ge	1,8	0	0	42,5	45
9.	O - O	3,5	0	0	34	35
10.	N - N	3,0	0	0	20	21
11.	Si - O	2,6	1,7	50	98,3	117
12.	B - O	2,75	1,5	44	119,3	113
13.	As - O	2,75	1,5	44	64,5	72
14.	P - O	2,8	1,4	39	81,7	80
15.	Sb - O	2,8	1,4	39		71
16.	C - O	3,0	1	22	70	77,1
17.	N - O	3,25	0,5	6	61	39
18.	Si - S	2,15	0,7	11	60,9	70
19.	C - S	2,5	0	0	54,3	59
20.	B - N	2,5	1	22	104,3	82
21.	C - N	2,75	0,5	6	66	55,2

Dacă se urmăresc $\bar{x}$ şi energiile de legătură se constată o relaţie între electronegativitate, grad de ionicitate şi energie de legătură.

In cazul ciclurilor omogene E_{AB} cele mai mari le au S, C; Se adică cele care manifestă tendinţa de a forma concatenări omogene.

In cazul legăturilor heterogene, datorită $x_A - x_B$ a elementelor, legătura are caracter parţial ionic, fapt ce aduce un surplus de energie.

Aceasta rezultă şi din ecuaţia lui Pauling care redă relaţia între electronegativitate şi energia de legătură:

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA}+E_{BB}) + 23{,}06(x_A-x_B)^2$$

Relaţia între energia legăturii eterogene şi electronegativitate e dată şi de ecuaţia lui Arnold :

$$E_{AB} = 219\left(\frac{1}{l_A^2}+\frac{1}{l_B^2}-\frac{2}{l_{AB}^2}\right)+23{,}06(x_A-x_B)^2$$

l_A, l_B = raze atomice
l_{AB} = distanţa interatomică

Deci x_A-x_B care determină gradul de ionicitate al legăturii aduce o contribuţie substanţială la energia de legătură. Aşa se explică stabilitatea mare a compuşilor pseudoheterociclici şi numărul lor mare.

Aici un rol deosebit îl joacă alternarea elementelor cu electronegativităţi diferite.

Rolul factorilor stereochimici

Posibilitatea sau imposibilitatea elementelor de a realiza configuraţii ciclice, depind în mare măsură de dimensiunile atomilor şi de orientarea covalenţelor.

Orientarea legăturilor covalente ale unui atom este determinată de subnivelele energetice pe care se află electronii ce participă la legătură, adică de orbitalii care stabilesc legătura. Este bine cunoscut faptul că starea unui electron în atom numită orbital e determinată de numerele cuantice cunoscute şi de principiul de excluziune.

Fiecare nivel electronic conţine n^2 orbitali fiecare din orbitale având o valoare a lui l care determină tipul orbitalului (s, p, d . . .).

Legăturile dintre atomi, în molecule, se stabilesc prin suprapunerea orbitalelor atomice cu formarea orbitalelor moleculare. Dacă o astfel de legătură se stabileşte între electroni s ea nu va fi dirijată în spaţiu. Cele realizate prin electroni p sau d vor avea o orientare bine determinată cu un unghi dat al legăturii chimice.

Din aceste motive, orientarea covalenţelor, un factor foarte

important în realizarea configuraţiei ciclice este determinată de natura electronilor utilizaţi. Am văzut pînă în prezent că ciclurile anorganice se formează prin alternarea unor elemente cu $x < 2,5$ şi elemente cu $x > 2,5$.

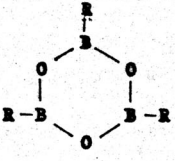
Dintre elemente cu x scăzut remarcăm: B, Si, P, As, Ge dintre cele cu x mare O şi N. Sulful are $x = 2,5$ şi ocupă o poziţie intermediară. De aceea el poate juca rol de partener electronegativ sau electropozitiv după caz (S - N, S - O, B - S, Si - S, P - S, As - S).

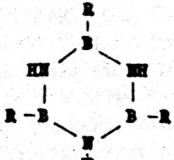
Elementele electronegative O şi N avînd configuraţiile ns^2np^4 şi ns^2p^3 ele participă la formarea ciclurilor aparent cu orbitalii p care formează între ei unghiuri de 90^0.

Totuşi în ciclurile cunoscute şi studiate unghiurile dintre legăturile O şi N sînt mai mari de 90^0 fapt ce aduce o confirmare a ideii că elementele acestea realizează legături nu cu orbitali p puri ci cu orbitali hibridizaţi.

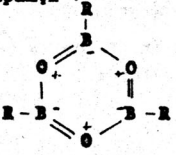
Ambele elemente (O,N) au perechi de electroni nepartiipanţi dar numai în aparenţă căci uneori acestea iau parte la formarea de legături.

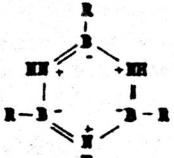
Deci legăturile din ciclu ale azotului şi oxigenului nu sînt legături simple (leg.p^2) cum rezultă din formulele :





ci legături duble, polare, la care iau parte şi electronii nepartiipanţi :





Acelaş fenomen se constată şi la ciclurile alternante cu oxigen şi azot.

Unghiurile de valenţă ale oxigenului şi azotului variază în limite foarte largi (de la 90^0 deci nehibridizare p^2) pînă la 142^0 în ciclosiloxani (Si - O - Si) datorită modului diferit de hibridizare.

Posibilitatea de formare a unui ciclu anorganic este determinată în primul rînd nu de elementul mai electronegativ (O,N) ci de elementul mai electropozitiv. Orientarea covalenţelor acestuia va determina structura ciclului.

Trebuie reţinut faptul că în ciclurile anorganice alternante nu există legături covalente pure ci legături parţial ionice datorită electronegativităţii diferite a elementelor ce alternează. Acest fapt are şi el o influenţă asupra unghiurilor dintre legături (legătura ionică nu are orientare în spaţiu).

Atomul de sulf, ca componentă electronegativă a ciclului formînd numai două covalenţe se află în starea $3s^2 3px^2 3py^1 3pz^1 (p^2)$.

Legăturile prin orbitali p^2 sînt perpendiculare una pe alta şi la H_2S aşa e cazul unghiului H - S - H = 92^0 .

In ciclurile omogene S_6 unghiul S - S - S = 100^0 iar în S_8 unghiul este egal cu 107^0 datorită unor impedimente sterice sau unei hibridizări cel puţin parţiale cu participarea unor electroni 3d.

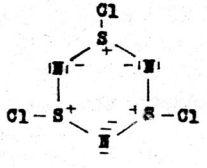
In ciclurile Si - S , unghiul S - Si - S variază în limite largi (110^0, 75^0).

Faptul că sulful poate avea unghiul de valenţă în limite largi, îi oferă posibilitatea să participe la un număr mare de cicluri anorganice dintre cele mai variate.
Atunci cînd joacă rol de component electropozitiv sulful realizează una din următoarele stări :

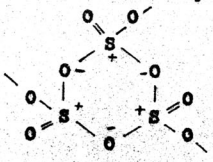
S^+ $\quad 3s^2 3px^1 3py^1 3pz^1 \quad (p^3)$

S^{2+} $\quad 3s^1 3px^1 3py^1 3pz^1 \quad (sp^3)$

Starea S^+ se realizează de exemplu în ciclurile tritiazilice. Aceasta explică şi structura plană a ciclului :



Starea S^{2+} apare în trimerul ciclic al SO_3 :



Hibridizarea sp^3 care apare în SO_3 determină un unghi de aprox. 100°. Abaterea de la unghiul tetraedric perfect se datorește probabil neechivalenței structurale a celor patru parteneri.

Măsura în care structura electronică a elementelor electropozitive ($x < 2,5$) influențează formarea și structura ciclurilor acestora se poate constata din următoarele :

Atomul de bor: $2s^2 2p^1$ dă hibridizare sp^2, cu dispunere plană a hibrizilor și unghiul egal cu 120°.

Aceasta explică configurația plană a moleculelor BF_3, BCl_3 , $B(CH_3)_3$ și ușurința cu care se realizează structurile ciclice plane ale borazolului $B_3N_3H_6$, deribaților boraxolici $R_3B_3O_3$ și borsulfolici $R_3B_3S_3$.

Și în adevăr unghiul N - B - N = 119° și O - B - O = 128° din borazoli și boraxoli au valori aprox. 120°.

La borsulfol unghiul S - B - S = 102°, scăderea unghiului se explică prin gradul de participare a stării p la legătura B - S.

La atomul de bor rămîne vacant orbitalul ps orientat perpendicular pe planul ciclului, acesta poate primi doi electroni neparticipanți de la un donor. La ciclurile alternante aceasta conduce la caracter aromatic, datorită dublelor legături conjugate.

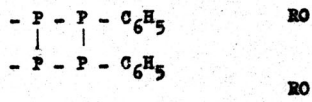
Atomul de siliciu: $3s^2 3p^2$ ($s^2 p^2$) în stare fundamentală este tetravalent în combinații datorită hibridizării sp^3.

Valențele se orientează într-un tetraedru fapt ce explică de ce toți compușii siliciului ca siloxani, silozani, silțiani au unități tetraedrice la bază. Unghiurile suferă abateri de la valoarea tetraedrică normală cînd siliciul nu e înconjurat de atomi identici :

$(CH_3)_6Si_3O_3$	O - Si - O 105°	$(CH_3)_6Si_3S_3$	S - Si - S 115°
$(CH_3)_8Si_4O_4$	O - Si - O 104°	$(CH_3)_4Si_2S_2$	S - Si - S 105°

Atomul de fosfor: $3s^2 3p^3$ - se menține astfel în PH_3, PCl_3 (piramidali) unghiul dintre legăturile realizate de p^3 este influențat de respingerea coulombiană dintre grupele sau atomii legați de fosfor.

Aceeaşi stare p^3 se menţine probabil în compuşii homociclici sau preudo heterociclici cu P^{3+} :



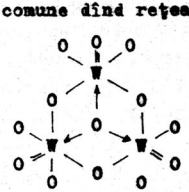
Starea cea mai stabilă este o hibridizare sp^3 ca în ciclurile metafosforice.

Din punct de vedere al stereochimiei observăm că toţi compuşii ciclici au la baza structurii fie grupe tetraedrice AB_4 (hibridizare sp^3) ca la Si, Ge, P, As, S, Se, cu O şi N şi în compuşii Si, Ge, P, As cu S.

Tetraedrele se pot uni diferit prin vîrfuri comune formînd configuraţii ciclice, rareori prin laturi comune (exemplu : $[(CH_3)_2SiS_2]_2$) borului

In compuşii cu numărul de coordinaţie este 3, unitatea structurală este o grupă plană AB_3, grupele acestea se pot uni prin vîrfuri, formînd cicluri. Uneori unindu-se nelimitat ca în nitrura de B, grupele AB_3 formează reţele policiclice plane. [8] x
In alte cazuri la baza ciclurilor stau octaedre AB_6. Aşa se întîmplă la combinaţii oxigenate ale Mo, W, Nb, Zr în izo şi heteropoliacizi. Octaedrele se pot uni prin vîrfuri, laturi şi feţe comune.

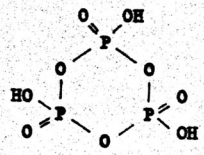
In heteropoliacizi se unesc cîte 3 octaedre prin laturi comune formînd grupe Mo_3O_{10} sau W_3O_{10} care se leagă apoi prin vîrfuri comune dînd reţeaua policiclică :



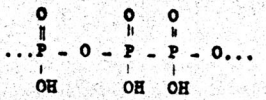
In funcţie de partener, fiecare element are un număr de coordinaţie caracteristic,pe care caută să-l realizeze în combinaţii. Aşa de exemplu fosforul faţă de oxigen are numărul de coordinaţie 4 dar în acidul metafosforic monomer este doar 3.Datorită

tendinţei de a-şi realiza numărul de coordinaţie 4 el are tendinţa de polimerizare dînd cicluri sau macro-

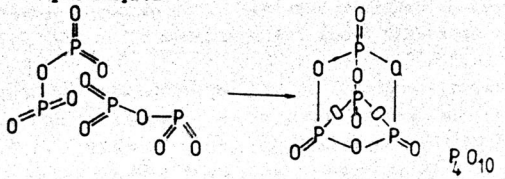
molecule lineare prin trecere de la hibridizare s^2p^2 la sp^3.



şi

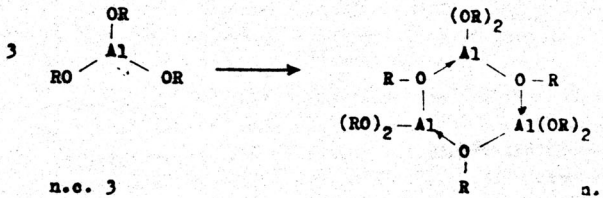


Din acest motiv monomerii anorganici de tipul :
B = A - B - A = B ca O = P - O - P = O au tendinţe de polimerizare pronunţată:



P_4O_{10}

In cazul ciclurilor coordinative se întîmplă la fel: $Al(OR)_3$ în solvenţi nepolari, deşi nu are legături duble polimerizează:



n.c. 3 n.c.4

Deci, posibilitatea de realizare a unui compus ciclic este determinată de natura elementelor constituente ca şi de factorii stereochimici.

VI.4 Caracterul aromatic al ciclurilor anorganice

Se ştie că benzenul este o substanţă cu caracteristici specifice ca : planaritatea moleculei, distanţe egale între legăturile C-C şi intermediare între o legătură simplă C-C şi una dublă C=C , preferinţa pentru reacţii de substituţie etc.

Toate acestea se datoresc prezenţei în structura acestei molecule a sextetului aromatic.

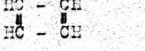
Caracterul aromatic al unei combinaţii se bazează pe respectarea regulilor lui HUckel care menţionează apariţia acestei caracteristici în sisteme ce conţin 4n+2 electroni

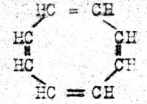
Este, de exemplu cunoscut faptul că şi ciclurile penta şi heptaatomice ce conţin 6 electroni au caracter aromatic.

Aşa se pot cita ionul ciclopentadienil $(C_5H_5)^-$ şi cel tropèlim $(C_7H_7)^+$

Din exemplele citate se observă că nu mărimea ciclului este factorul determinant al caracterului aromatic ci prezenţa sextetului electronic în ciclu .

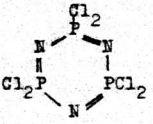
Rolul sextetului aromatic mai apare evident şi în alte cazuri. Omologi învecinaţi ai benzenului ca ciclobutadiena şi ciclooctatetraena :



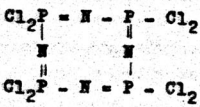


sînt exemple de compuşi care conţin legături duble aparent conjugate dar care nu au caracter aromatic şi nici stabilitate. In aceste molecule regula lui HUckel nu este respectată. şi caracterul aromatic lipseşte. In chimia ciclurilor anorganice va apare clar rolul sextetului aromatic.

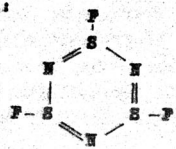
Studiul röentgenografic al unor cicluri anorganice a stabilit şi în acest caz o structură plană şi egalizarea distanţelor din ciclu. Acest lucru este cler şi uşor de înţeles pentru cazul unui compus cum este clorura de trifosfonitril pentru care Stokes a ajuns prin mijloace chimice să-i atribuie o structură ciclică cu duble legături conjugate :



Spre deosebire de ciclurile cu carbon (ciclooctatetraena) în cazul ciclurilor anorganice fosfonitrilice şi ciclul octaatomic cu 4 legături duble conjugate este deosebit de stabil :



Acelaş lucru se constată şi în cazul unor compuşi analogi ai sulfului:



Incercarea de a explica acest fapt a dat greş. Singura explicaţie plauzibilă poate fi făcută prin aplicarea teoriei orbitalilor moleculari lucru realizat de D.P.Craig şi N.L.Paddock.

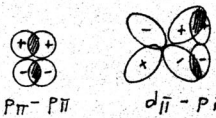
Aceşti autori au stabilit în primul rînd faptul că este o deosebire esenţială între caracterul aromatic al ciclurilor cu carbon şi cele ale ciclurilor fosfonitrilice şi tiazilice.

Deosebirea constă din următoarele :

- In ciclurile cu carbon electronii $\overline{\pi}$ fac parte din orbitalii p deci se realizează o conjugare $p_\pi - p_\pi$. Suprapunerea orbitalilor se încadrează în regula lui Huckel şi se realizează numai în cazul sextetului electronic $\overline{\pi}$, prezent într-o configuraţie plană, ciclică.

- Atomul de fosfor în clorura de fosfonitril, ca şi sulful în derivaţii săi ciclotiazilici, participă la legăturile duble din ciclu cu electroni $\overline{\pi}$ din orbitali d, iar atomii de azot cu electroni $\overline{\pi}$ din orbitali p, realizîndu-se astfel o conjugare $d_\pi - p_\pi$.

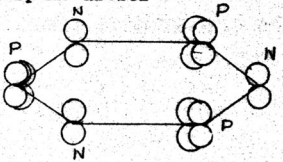
Conform calculelor efectuate de Craig şi Paddock pe baza TOM, conjugarea $d_\pi - p_\pi$ prezintă particularităţi care constau în aceea că sextetul numai are nici o importanţă, caracterul aromatic realizîndu-se şi în cicluri de opt electroni $\overline{\pi}$, iar pe de altă parte nu necesită o configuraţie plană (ea lipseşte la ciclul octaatomic) căci simetria orbitalilor d permite suprapunerea lor şi în acest caz :



$p_\pi - p_\pi$ $d_{\pi} - p_{\pi}$

Astfel se explică stabilitatea ciclului de 8 atomi P_4N_4 din tetraclorura de fosfonitril.

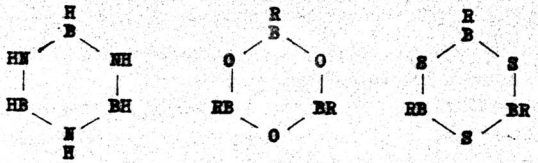
Conform celor arătate mai sus putem presupune că în ciclul fosfonitrilic orbitalii d_π ai fosforului şi p_π ai azotului se vor dispune astfel :



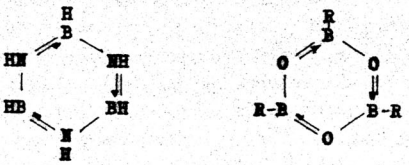
Orbitalii nu rămîn izolaţi în această stare ci se suprapun dînd naştere la orbitali extinşi. Deci, după Craig, ar exista două tipuri de "aromaticitate" : $p_\pi - p_\pi$ în ciclurile cu carbon şi $d_\pi - p_\pi$ în ciclurile P - N şi S - N.

Caracteristicile stării aromatice se întîlnesc şi în cazul altor cicluri anorganice: structura plană şi egalizarea distanţelor în ciclu.

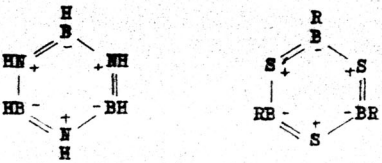
Cazul ciclurilor cu bor :



Care deşi aparent nu conţin duble legături interpretarea actuală menţionează totuşi că: borul avînd o lacună de doi electroni iar N, O, S avînd electroni nepartiipanţi, se realizează o a doua legătură coordinativă :

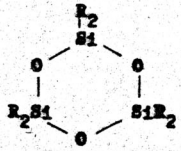


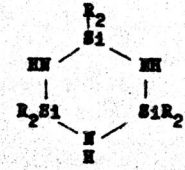
etc. sau altfel



astfel apar legături duble, formale, ca și la benzen. "Conjugarea" lor explică deoe distanțele B - N sînt egale și mai scurte decît legătura simplă B - N iar ciclul e plan.

Mai greu de explicat pare faptul că și în ciclurile siloxanice și silozanice se constată egalizarea distanțelor Si - O și Si - N, iar ciclurile sînt plane :





Acestea nu puteau fi interpretate ca la bor deoarece siliciul își realizează octetul. Aplicarea TOM la atomul de siliciu arată că acesta poate utiliza uneori orbitali 3d, pe care nu are electroni, dar care pot fi puși la dispoziția unor electroni π proveniți de la un atom străin.

In momentul de față se consideră că este posibilă o explicare corectă a caracterului aromatic al ciclurilor de bor și siliciu.

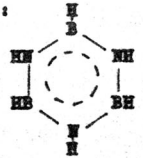
Se observă un fapt :

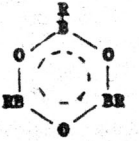
- atît la conjugarea $p_\pi - p_\pi$ (în ciclurile organice) cît și la conjugarea $d_\pi - p_\pi$ (în ciclurile S - N și P - N) fiecare atom din ciclu contribue cu cîte un electron π, fie dintr-un orbital d fie din unul p.

- în cazul ciclurilor cu bor, fiecare atom de bor contribue cu un orbital p vacant, iar atomii de N, O, S cu cîte doi electroni π (dintr-un orbital p).

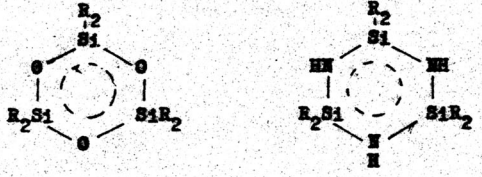
Deci caracterul aromatic se poate reprezenta prin relația $p_{2\pi} - p_0$ corespunzătoare tipului de conjugare a ciclurilor cu bor.

In ciclurile cu bor se va realiza o delocalizare a electronilor neparticipanți ai O, N, S și repartizarea lor uniformă în ciclu, cu ajutorul lacunelor p de la bor, ceea ce se redă de obicei astfel :





In cazul ciclurilor cu siliciu se produce tot o delocalizare a electronilor neparticipanți ai N, O, dar de data asta pe socoteala orbitalilor vacanți 3d ai siliciului pe care siliciul îi pune la dispoziție electronilor p ai O, N permițînd delocalizarea lor și repartizarea uniformă în ciclu :



Acest tip de „aromaticitate" se poate reprezenta prin notația $p_{2\pi} - d_0$ corespunzătoare tipului de conjugare.

Putem trage deci concluzia că în ciclurile cu bor și siliciu, în care atomii acestora alternează cu atomi ce posedă electroni neparticipanți, apare un nou tip de caracter aromatic care este numit (I.Haiduc) „aromaticitate coordinativă" sau „donor - acceptor".

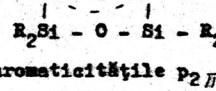
Apare clar un anume paralelism între natura legăturii chimice și natura caracterului aromatic:

- legăturii covalente normale (punere în comun a cîte un electron) îi corespunde aromaticitatea de tip $p_{\pi} - p_{\pi}$ și $d_{\pi} - p_{\pi}$.
- legăturii covalente coordinative îi corespund aromaticitățile de tip $p_{2\pi} - p_0$ și $p_{2\overline{\pi}} - d_0$.

Dar între legătura covalentă normală și cea coordinativă nu există deosebiri de comportare și prin urmare nu vor exista deosebiri esențiale nici între aromaticitățile $p_{\pi} - p_{\pi}$ și $p_{2\pi} - p_0$ respectiv între $p_{2\pi} - d_0$ și $p_{\overline{\pi}} - d_{\overline{\pi}}$.

Apare în plus ideea că aromaticitățile de tip $p_{2\overline{\pi}} - d_0$ și $p_{\pi} - d_{\overline{\pi}}$ nu depind de numărul electronilor $\overline{\pi}$ din ciclu, deci nu sînt legate în mod special de sextetul electronic.

Așa ne putem explica existența și stabilitatea foarte mare a ciclurilor octaatomice ca Si_4O_4 :



În schimb aromaticitățile $p_{2\overline{\pi}} \rightarrow p_0$ și $p_{\pi} \rightarrow p_{\overline{\pi}}$ sînt condiționate de existența sextetului electronic în ciclu.

Aşa se poate explica faptul că nu se pot forma niciodată tetrameri - cu cicluri octaatomice B_4N_4, B_4O_4, alături de trimeri - cu cicluri hexaatomice.

In principiu ar putea exista şi o conjugare $d_{\pi} - d_{\pi}$ care ar putea apare la ciclurile cu P - S dar ea nu a fost încă pusă în evidenţă.

Caracterul aromatic al ciclurilor organice şi anorganice

Caracter aromatic	Electroni şi orbitali folosiţi - notaţie	Cicluri în care apare caracterul aromatic
Tip Hückel	$p_{\pi} - p_{\pi}$	cicluri cu C şi hetero cicluri organice
Tip Craig	$p_{\pi} - d_{\pi}$	cicluri P - N, S - N
Tip 3 coordinativ	$p_{2\pi} - d_o$ $p_{2\pi} - p_o$	cicluri Si - O, Si-N cicluri B - O, B - N, B - S
Tip 4	$d_{\pi} - d_{\pi}$	cicluri P - S

Discutînd caracterul aromatic al ciclurilor anorganice trebuie menţionat faptul că se păstrează o reactivitate ridicată şi în multe cazuri ciclul poate fi distrus relativ uşor.

Această comportare se explică prin electronegativitatea diferită a carbonului şi elementelor care formează ciclurile anorganice. Acestea din urmă avînd $\chi < c$ sau $\chi > c$ constituie „puncte vulnerabile" chiar în cazul unui ciclu alternant fapt ce permite ca agenţi potriviţi să rupă ciclul.

Aşa trebuie înţeleasă instabilitatea borazolului faţă de apă.

Un rol important îl are şi substituentul, care poate participa la o conjugare între electronii π din ciclu şi din substituentul aromatic organic ceea ce măreşte stabilitatea.

Aşa se explică stabilitatea faţă de apă a borazolilor B-fenil substituiţi, ciclul nemai putînd fi atacat.

Posibilităţi de izomerie

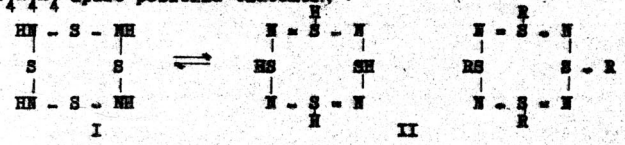
In cazul compuşilor ciclici anorganici izomeria apare fie datorită structurii diferite a ciclului, fie datorită substituenţilor, prin poziţia lor reciprocă diferită.

I. Izomerie datorită ciclului

a) Izomeria de valenţă - caracterizată prin variaţia valenţei elementelor ce alcătuiesc ciclul fără o schimbare de compoziţie. Spre deosebire carbon, numeroasele nemetale pot avea valenţă variabilă.

Pot varia valenţele unuia din constituenţi sau ai ambilor.

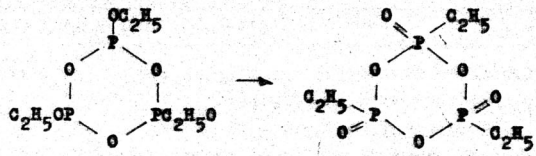
- Variaţia valenţei unui singur element : la compusul $S_4N_4H_4$ apare posibilă tautomeria :



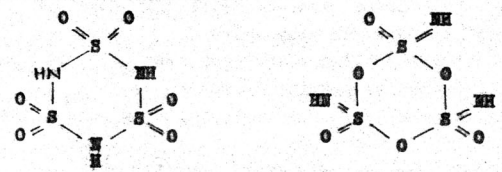
I II

Din studiul IR reese că compusul are formula I, în schimb produşii substituiţi formula II.

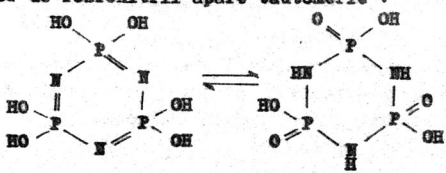
- Izomeria de valenţă poate apare ca urmare a unei transpoziţii de la catenă la ciclu.



b) Izomeria de cicilizare.



c) Tautomeria. Formulele tautomere ca şi în chimia organică se deosebesc între ele prin poziţia unei duble legături şi a unui atom de hidrogen. În cazul acizilor metafosfonici, obţinuţi la hidroliza clorurilor de fosfonitril apare tautomerie :

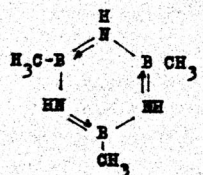


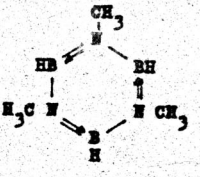
echilibrul e deplasat spre dreapta în soluţie apoasă.

II. Izomerie datorită substituenților

a) Izomerie de substituție.

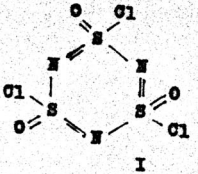
La derivați ai borazolului :



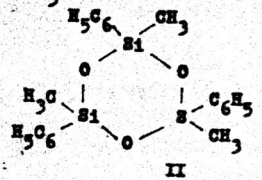


b) Stereochimie (cis - trans). Apare la cicluri cu doi substituenți de natură diferită grefate pe ciclu la același atom.

De exemplu la clorura de sulfamer apar două forme izomere ce diferă prin poziția diferită a atomilor de Cl și O față de ciclu (I) sau a grupelor C_6H_5 și CH_3 (II) în cazul Si :

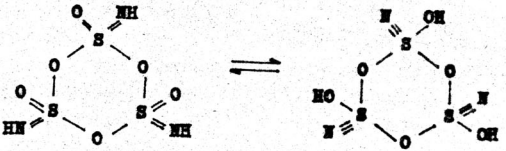


I



II

c) Tautomeria substituenților. Compusul $(SO_2NH)_3$ poate să aibă și alte structuri în care se realizează tautomeria substituenților (după Hantzsch).



Tautomeria e posibilă numai la ciclurile cu P^{5+} și S^{6+} deoarece elementul care poartă funcțiile tautomere trebuie să aibă cel puțin valența 5 (două legături în ciclu și trei pentru substituenți).

In cazul ciclurilor anorganice pot apare cazuri foarte interesante de izomerie, unele proprii numai lor.

VII.5. Importanța compușilor ciclici anorganici

Compușii ciclici anorganici prezintă o importanță teoretică deosebită, demonstrînd posibilitățile de sinteză nelimitate aproape

ale chimiei anorganice.

Existenţa lor arată relaţia între chimia organică şi anorganică faptul că între cele două chimii nu există deosebiri de principii ci doar particularităţi specifice. Aceasta rezultă datorită electronegativităţii diferite a carbonului faţă de celelalte nemetale.

Compuşii ciclici anorganici demonstrează unitatea chimiei organice cu cea anorganică. Dar compuşii ciclici anorganici prezintă şi un interes practic deosebit. Ei au numeroase aplicaţii practice.

Astfel, compuşii ciclici cu S - N sînt insecticide şi fungicide.

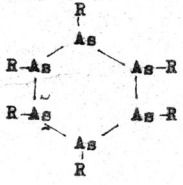
Prin polimerizarea unor derivaţi fosfonitrilici s-au obţinut izolatori electrici flexibili, neinflamabili, rezistenţi la umezeală. Compuşii fosfonitrilici sînt recomandaţi drept cleiuri pentru sticlă, ceramică, metale, azbest, adaosuri la lubrefianţi (pot rivaliza siliconele).

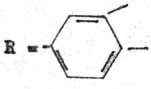
Borazolul este utilizat în scintilatori şi numărători nucleari pentru neutroni. El este recomandat şi pentru iniţiator de ardere în motoarele rachetelor.

Compuşii ciclici silicoorganici lichizi au aplicaţii excepţionale în domenii variate, deoarece îşi păstrează neschimbate caracteristicile într-un interval larg de temperaturi.

Există şi medicamente cu cicluri anorganice.

Salvarsanul este un compus cu structura :





Un interes deosebit îl prezintă derivaţii etilen iminici ai ciclurilor fosfonitrilice care manifestă activitate antitumorală, putînd servi în terapia cancerului (V.A.Cernov, V.B.Litkina).

Aplicaţii largi au compuşii policiclici anorganici macromoleculari: polimeri siliconici, silicaţii etc.

VIII. POLIMERI ANORGANICI
(Combinaţii macromoleculare anorganice)

Substanţele caracterizate printr-o dimensiune mare a moleculelor au fost denumite de Staudinger macromolecule în domeniul lor chimia macromoleculară.

Se cunosc în natură un mare număr de combinaţii anorganice care prin dimensiunea moleculelor trebuiesc încadrate tot în chimia macromoleculară.

Aşa de exemplu: sticla, cimentul, diamantul, mica, etc e O particularitate a domeniului polimerilor anorganici constă în aceea că spre deosebire de macromoleculele organice în care predomină structura carbocatenară liniară, ei au o structură tridimensională şi sînt în marea majoritate heterocatenari.

Diferenţierea semnalată se datoreşte faptului că marea majoritate a elementelor sistemului periodic nu au proprietatea unică a carbonului de a forma homocatene.

Dezvoltarea domeniului polimerilor anorganici constituie o etapă nouă în chimia anorganică modernă caracterizată prin trecerea de la reacţiile tradiţionale în soluţii apoase la condensarea reacţiilor în stare topită sau în soluţii neapoase.

La limita între chimia organică şi cea anorganică apare o nouă chimie a combinaţiilor covalente care foloseşte metodele experimentale ale chimiei organice dar utilizează toate elementele din sistemul periodic.

VIII.1. Clasificare

Pentru combinaţiile macromoleculare anorganice este caracteristică prezenţa unei catene principale la polimerii lineari şi a unui schelet fundamental la polimerii plani şi spaţiali.

Important pentru ei este prezenţa legăturii covalente între atomii ce alcătuiesc lanţul sau cielul. Între lanţuri sau structuri scheletice pot activa şi forţe de altă natură: de exemplu forţe de natură polară bazate pe legături ionice; forţe Van der Waals sau de altă natură necovalentă.

Prima încercare de clasificare a polimerilor anorganici se datoreşte lui Meyer realizată atunci cînd numărul acestora era încă destul de redus. După Meyer aceşti compuşi pot fi clasificaţi în trei grupe, în funcţie de structura macromoleculelor.

După Meyer polimerii anorganici se clasifică în :

1. polimeri catenari
2. polimeri reticulari
3. polimeri tridimensionali

In această clasificare nu se ține seama de compoziția chimică a acestor compuși.

După V.V.Korsak, toate combinațiile macromoleculare, în funcție de compoziția lor se împart în două grupe fundamentale :

1. combinații homocatenare (atomi de acelaș fel, silicocatenare, sulfocatenare etc.)
2. combinații heterocatenare (lanțuri din atomi a două sau mai multe elemente diferite : polimeri siloxanici, titanoxanici, carbizi, nitrizi, oxizi ai multor elemente).

S-a simțit nevoia unei clasificări a acestor compuși în funcție de structura lor în două grupe :

1. monoagregate (numai sub formă solidă). Prin trecere în stare lichidă sau dizolvare se descompun cu formare de substanțe cu greutate moleculară mică: diamant, carbura de bor, carbura de siliciu, borul, grafitul etc.)
2. biagregate: liniari care se află sub formă de polimeri în stare solidă cît și lichidă și în topitură și în soluție: sulf plastic, policlorura de fosfonitril etc.)

VIII.2. Capacitatea elementelor de a forma polimeri în funcție de poziția lor în sistemul periodic.

Capacitatea unui element de a forma cicluri și polimeri este legată direct de poziția sa în sistemul periodic adică de structura sa electronică, greutate atomică, numărul de electroni și protoni care intră în compoziția lui.

Elementele sistemului periodic pot fi împărțite în 3 grupe:

- nemetale (gaze și lichide, gaze nobile, elemente cu greutate moleculară mică);
- elemente care sînt polimeri homocatenari ;
- metale.

Elementele care formează cicluri și polimeri ocupă o poziție intermediară între metale și elemente ce nu formează polimeri. Capacitatea de a forma molecule polimerizate reese la elemente ca: B, C, Si, P, S, As, Ge, Se, Sb, Bi, Te.

Dintre toate elementele sistemului periodic carbonul este remarcabil prin capacitatea sa unică de a forma lanțuri neobișnuit de lungi în polimerii carbocatenari. Celelalte elemente enumerate au această capacitate dar mult mai slabă.

Capacitatea de forma polimeri homocatenari rezistenți depinde de tăria și stabilitatea legăturilor interatomice a elementului respectiv.

Se constată că această capacitate de a forma polimeri apare la elemente a căror valoare a energiei de legătură este de peste 37 Kcal/mol.

Legătura	$E_{leg.}$ Kcal/mol	Legătura	$E_{leg.}$ Kcal/mol	Legătura	$E_{leg.}$ Kcal/mol
C - C	80,0	Te - Te	49,0	As - As	39,0
S - S	63	Si - Si	45,0	N - N	37,0
P - P	53	Sb - Sb	42,0	O - O	34,0
Se - Se	50	Ge - Ge	39,2		

Odată cu creșterea energiei de legătură crește stabilitatea polimerilor homocatenari și capacitatea lor de a forma molecule polimerizate mari. Ea este pregnantă la carbon care are cea mai mare energie de legătură.

Metalele prin însăși constituția rețelei metalice, reprezintă o moleculă gigantică foarte asemănătoare unui polimer tridimensional ca diamantul și alții.

Deci metalele, în stare solidă sînt dintr-un anumit punct de vedere substanțe macromoleculare ceea ce se exprimă și prin unele proprietăți ale lor asemănătoare polimerilor.

Numărul elementelor din sistemul periodic care pot forma polimeri heterocatenari este foarte mare.

Există numeroși oxizi, sulfuri, nitruri, carburi, siliciuri, boruri care sînt polimerizate.

Elementele foarte electronegative ca halogenii formează oxizi nestabili și reactivi de aceea ei nu pot apare în stare polimerizată. Metalele din prima grupă dau numai polimeri coordinativi. În schimb elementele grupelor II-V, VII, VIII au capacitatea de a forma combinații polimerizate

Energia de legătură a polimerilor heterocatenari

Legătura	E_l Kcal/mol	Legătura	E_l Kcal/mol	Legătura	E_l Kcal/mol
B - O	119,3	C - O	79,0	Si - S	60,9
B - N	104,3	C - N	66,0	C - Si	57,6
C - B	100,0	As - O	64,5	O - As	54,6
Si - O	89,3	Al - O	61,6	N - O	37,0
P	81,7	C - S	61,5		

Valorile prezentate sînt apreciabile şi în majoritate întrec energiile de legătură ale polimerilor homocatenari. De aceea polimerii heterocatenari sînt substanţe stabile, solide şi cu temperaturi de topire ridicate.

In cadrul polimerilor heterocatenari se poate include şi grupa combinaţiilor complexe, la care unităţile structurale separate se unesc prin legături coordinative.

La obţinerea lor iau parte liganzi organici şi anorganici alături de metale.

VIII.3. Polimeri anorganici homocatenari

Capacitatea de a forma polimeri homocatenari este specifică, cum am văzut elementelor: B, C, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te.

Elementele care formează polimeri homocatenari

Grupa	Polimerul	t°topire °C	densitate
III	borul	2.300	3,3
IV	grafit	3.500	2,25
	acid grafitic	-	1,76-1,94
	diamant	3.500	3,52
	carbinul	2.300	-
	siliciul	1.415	2,4
	polisilanii	-	-
	germaniul	958	5,36
	poligermaniul	-	-
	staniu cenuşiu	-	-
V	fosfor roşu	416	2,30
	fosfor negru	550	2,69
	fosfor sticlos	400	2,26
	arseniul	817	5,73
	stibiul	630	6,62
	bismutul	271	9,8
VI	sulf plastic	112,8	2,01
	seleniul	220	4,81
	telurul	450	6,24

Polimerii homocatenari sînt:

- lineari ca: S, Se, Te, carbinul
- spațiali: B, C, Si, Ge, Sn, P și As polimerizați.

Polimerii spațiali ai elementelor ca: B, Si, C, Ge se formează în procesul lor de obținere, iar în funcție de condițiile de separare a elementului se poate obține o formă sau alta.

In cazul carbonului, utilizînd presiuni mari și temperaturi înalte se formează diamantul; dacă se lucrează în condiții mai blînde (la presiuni joase) se obține grafitul iar în condiții și mai blînde produsul final e carbinul.

Diamantul are o structură spațială (tetraedrică) grafitul o structură plană iar carbinul o structură lineară.

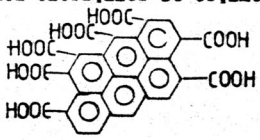
In diamant fiecare atom de carbon e legat de alți patru atomi la distanța de 1,54 Å apropiată de distanța C - C din hidrocarburile alifatice.

In grafit atomii de carbon alcătuiesc o rețea de inele hexagonale în care C - C = 1,42 Å (aproape ca în benzen). Distanța între plane este 3,38 Å. Spre deosebire de diamant, grafitul conduce bine electricitatea datorită existenței electronilor slab legați.

In ultimii ani a fost obținută o nouă modificație a carbonului - carbinul - în urma oxidării acetilurii de cupru cu ferocianură de potasiu. Carbinul este un polimer liniar al carbonului cu structura: $(- C \equiv C -)_x$. El se prezintă sub forma unui praf negru. Este foarte sensibil fotoelectric. Încălzit la 2.300°C trece în grafit.

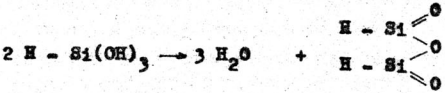
Cărbunele amorf, rezultat din arderea cărbunelui natural și a altor combinații organice, nu conduce electricitatea deoarece conține lanțuri de atomi de carbon neregulați care au atomi de carbon cu valențe libere. Prin încălzire se poate grafitiza în urma așezării regulate a atomilor și formării structurii grafitice.

Prin oxidarea grafitului cu un amestec de HNO_3 și H_2SO_4 în prezența cloraților se obține acidul grafitic: derivat oxigenat al grafitului care prin oxidare dă combinații aromatice ca fenolul și benzolul.



Borul polimerizat este o substanţă cristalină apropiată ca densitate de diamant. Siliciul, germaniul şi staniul cenuşiu au aceeaşi structură ca şi diamantul fiind polimeri tridimensionali.

Polimerii cu compoziţia $(- SiH_2 -)_x$, se obţin prin acţiunea CH_3COOH asupra monosiliciurii de calciu. Un alt tip de polisilani are compoziţia $(- SiH -)_x$, se obţine prin acţiunea Mg asupra $SiHBr_3$. Acesta din urmă e un polimer cu structură de reţea. Prin acţiunea acizilor concentraţi asupra siliciurii de calciu se obţine siliconul a cărei compoziţie corespunde formulei $Si_2O_2H_2$. Prin acţiunea luminii el trece în leucon $(Si_4O_5H_3)$. Leuconul este probabil un trioxisilan $(SiH(OH)_3)$ care poate pierde apa şi se transformă în polimer :



Germanina de calciu sub acţiunea acizilor dă hidruri de germaniu polimerizate numite poligermani $(-GeH_2-)_x$.

Prin descompunerea termică a halogensilanilor cu greutate moleculară mică se formează polisilico monoclorura $(SiCl)_x$ sau iodura $(SiI)_x$. Descompunerea termică a $SiCl_4$ se face în anumite condiţii cu separare de clorsilani $(SiCl_2)_x$, $(SiBr_2)_x$ (la fel).

Contrar elementelor de mai sus, fosforul şi sulful pot exista sub formă de produse cristaline cu greutate moleculară mică. Pentru a-i obţine în stare polimerizată trebuie efectuată o polimerizare.

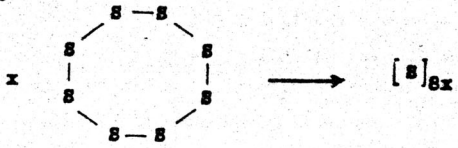
Fosforul alb e alcătuit din molecule P_4, tetraedrice, care la încălzire, în funcţie de condiţii, trec într-o formă sau alta polimerizată. Fosforul roşu, violet, brun şi negru sînt polimeri deosebiţi doar prin aşezarea moleculelor. De exemplu fosforul negru este o formă regulată a polimerului, stratificat, amintind grafitul. In straturi un atom de fosfor e legat de alţi trei atomi la distanţa de 2,10 A.

Fosforul roşu e un polimer cu structură mai puţin regulată cu particule mărunte aşezate ordonat (el aminteşte cărbunele).

La fel cu fosforul, arseniul elementar este un polimer stratificat. Stibiul amorf corespunde fosforului roşu şi arseniului.

Polimerii cu sulf și seleniu au structură liniară. Pentru sulf rombic este caracteristică structura ciclică a moleculei S_8. Prin încălzirea sulfului în stare topită are loc transformarea moleculelor ciclice în liniare (viscozitatea începe să crească de la 155°C și atinge un maximum la 187°C). Încălzirea ulterioară scade viscozitatea din cauza depolimerizării.

Polimerizarea sulfului probabil are loc după un mecanism radicalic :



Polimerii de sulf sînt destul de stabili; prin păstrare, treptat, se depolimerizează iar lumina îi distruge repede trecîndu-i în produse cristaline.

Lanțurile liniare ale sulfului devin mai stabile dacă la capete se află metale alcaline ca în cazul polisulfurilor $K(S)_xK$ din care se pot separa acizi liberi $H(S_x)H$.

Seleniul există sub cîteva forme dintre care formele polimerizate sînt seleniul amorf și seleniu hexagonal.
Seleniul este un polimer liniar cu proprietăți elastice numai în intervalul 70 - 90°C.

VIII.4. Polimeri anorganici heterocatenari

Polimerii anorganici heterocatenari sînt foarte numeroși și se formează, de obicei, în așa fel încît între atomii unuia din elemente se includ atomii altui element.

Cel mai adesea în combinațiile heterocatenare se includ: B, C, Si, N, P, O, S, Se, As.

Dintre acestea, grupa cea mai numeroasă este a combinațiilor oxigenul - oxizi polimerizate, a celor cu azot - azoturi polimerizate, cu carbon - carburi polimerizate și cu bor - boruri polimerizate.

O grupă interesantă o formează combinațiile complexe polimerizate.

Toate combinațiile care conțin două sau mai multe elemente aparțin la două grupe mari :

- săruri care sînt compuşi ionici (cristale ionice) acestea nu sînt compuşi macromoleculari propriu zişi deoarece nu conţin legături covalente ci numai legături ionice uşor distruse de solvenţi ionizanţi ;

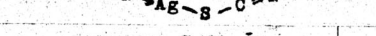
- compuşii polimerizaţi - heterocatenari.

Dintre elementele Cu, Ag, Au se cunosc polimeri cu coeficient mic de polimerizare formaţi pe baza mecanismului donor - acceptor, ca în cazul diferitelor săruri.

Pentru cianura de argint se atribuie o structură liniară

$$\ldots Ag - C \equiv N \rightarrow Ag - C \equiv N \rightarrow Ag \ldots$$

Lanţurile sînt aşezate paralel unele faţă de altele iar atomii de argint dintr-un lanţ sînt aşezaţi în faţa grupelor CN^- de la celălalt lanţ. O structură analogă se dă cianurii de aur. La sulfocianura de argint sînt lanţuri în zig-zag îndoite la legătura S-Ag.



Si la cupru se cunosc asemenea combinaţii cu diverşi liganzi organici.

Se cunosc combinaţii polimere ale Be, Mg şi Ba: BeO, N_2Be_3. Carbura şi sulfura de beriliu sînt polimeri. Smaragdul: $BeO.Al_2O_3.SiO_2$ se prepară şi artificial. BeF_2 şi SiO_2 sînt foarte asemănători: sticla de fluorberiliu este un model al sticlei din silicaţi; iar sistemul CaO - SiO_2 foarte important pentru fabricarea cimentului din zguri, poate fi înlocuit total prin sistemul NaF - BeF_2.

$Be(OH)_2$ are structură liniară.

Beriliu dă şi polimeri de coordinaţie cu liganzi organici ca tetracetone sau acid difenilfosfinic.

MgO, azotura, carbura şi sulfura de magneziu sînt polimeri.

Pentru magneziu este specifică capacitatea de a forma un produs polimerizat care se numeşte „Ciment Sorrel" cu compoziţia $MgCl.nMgO.H_2O$ care conţine lanţuri ...Mg - O - Mg...

Mineralul numit brucită constă din straturi de hidroxid de magneziu :

6 OH
Mg
6 OH

grosime 4,37 Å

Mulţi compuşi ai mercurului au o structură catenară şi sînt polimeri: HgO, clorura bazică de Hg, HgI_2 etc.
CdO.MgO au structură filiformă.
Ca, Sr, Mg, Ba, Cd şi Zn dau şi polimeri complecşi cu tetracetone. Polimerii de coordinaţie la Zn au compoziţia $ZnCl_2NH_3$ este solid, sticlos. Din el se pot obţine fibre elastice.

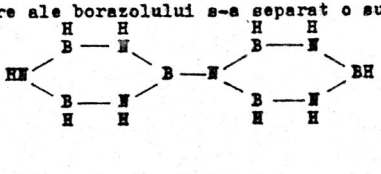
Dintre elementele grupei a III, B şi Al se disting prin capacitatea lor de a forma polimeri heterociclici care mai conţin O, N, H, C, P, Si, S şi alte elemente.

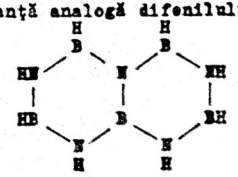
Borul formează un număr mare de combinaţii macromoleculare cu H, N, C, Si, P, O, S etc. Cei mai simpli sînt hidroborurile care după Nekrasov ar conţine legături de hidrogen. La hidrurile superioare se pare că apar chiar legături B - B.
Azotura de bor este un polimer cu o structură asemănătoare grafitului, deci se prezintă sub formă de reţele hexagonale plane dispuse unele peste altele. Distanţa B - N = 1,45 Å iar distanţa între plane = 3,35 Å. Cu toate acestea azotura de bor se deosebeşte de grafit prin aceea că electronii din grafit se pot mişca printre straturile aşezate uniform, pe cînd la azotura de bor este o structură ionică a reţelei (N şi B au sarcini formale); această structură duce la formarea între straturi a unor gropi de potenţial în care sînt fixaţi electronii.

Wentorf a obţinut o modificare cubică a azoturii de bor numită „borazon", utilizînd în timpul sintezei o presiune mare şi temperatură înaltă. Această formă a $(BN)_x$ se apropie ca duritate de diamant şi este un bun izolator.

Borul dă naştere şi la borazol $B_3N_3H_6$ numit şi benzen anorganic. Păstrarea sa la temperatura camerei timp îndelungat conduce la o polimerizare treptată cu formarea unui polimer ciclioliniar de tip polifenilic.

Prin încălzirea borazolului la 500°C se separă H_2 şi se formează un compus polimer cu formula $(BHN)_x$ care la temperaturi înalte trece în azotură de bor $(BN)_x$. Din produsele de transformare ale borazolului s-a separat o substanţă analogă difenilului:





şi alta analogă naftalinei:

Carbura de bor, B_4C_3, este un mineral artificial dur, cu punctul de topire 2450° și duritate foarte apropiată de cea a diamantului. De altfel și structura sa este asemănătoare diamantului.

Carbura de bor se obține prin topirea borului sau a compușilor lui cu cărbune în cuptoare electrice. Este foarte stabilă și nu reacționează nici cu acizii și nici cu bazele obișnuite. Obiectele făcute din carbura de bor coapte sub presiune înaltă sînt foarte rezistente și se folosesc la polizarea și șlefuirea oțelurilor dure. Este un bun absorbant de neutroni în reactivii atomici.

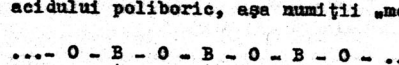
Siliciurile de bor $(B_3Si)_x$ și $(B_6Si)_x$ au duritate aproximativ 9,5 și sînt foarte stabile din punct de vedere chimic.

Studiindu-se reacțiile diboranului cu fosfinele și arsinele s-au obținut compuși polimerizați ce conțin grupe P - B și As - B.

Oxidul de bor polimerizat $(BO)_x$ se obține prin deshidratarea $B_2(OH)_4$. El are structura :

Anhidrida borică B_2O_3 este și ea o substanță polimeră. In structura sa apar tetraedre BO_4. B_2O_3 are aspect de sticlă.

Sărurile acidului poliboric, așa numiții „metaborați" au structura :



Acidul e instabil iar în soluții apoase el hidrolizează pînă la formarea acidului boric.

Combinațiile macromoleculare ale aluminiului sînt: hidrurile, azoturile, oxizii.

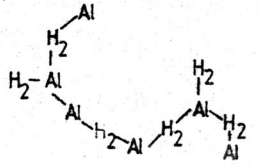
Hidrurile sale au formula $(AlH)_x$.

O posibilitate de obținere ar fi :

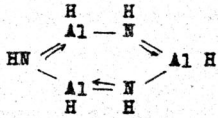
$$3\ LiAlH_4 + AlCl_3 = 4\ AlH_3 + 3\ LiCl$$

$$4\ x\ AlH_3 \longrightarrow Al(AlH_4)_3 \longrightarrow (AlH_3)_{4x}$$

Structura polimerilor de acest fel este după Wiberg :



Tot Wiberg a găsit că hidrura de aluminiu reacţionează cu amoniacu dînd alazolul analog borazolului :



La temperaturi joase se formează şi unii polimeri liniari :

$$AlH_3 + NH_3 \xrightarrow{-80^oC} AlH_3NH_3 \quad \text{(alazan)}$$

$$x\ AlH_3NH_3 \xrightarrow{-40^o\ -30^oC} (-AlH_2 - NH_2)_x + xH_2 \quad \text{(polialazen)}$$

$$(-AlH_2 - NH_2)_x \longrightarrow (AlH - NH)_x + xH_2 \quad \text{(polialazin)}$$

$$(AlH - NH)_x \xrightarrow{150^oC} (AlN)_x \quad \text{(azotura de aluminiu)}$$

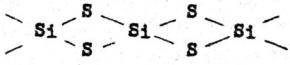
Polimerii aluminiului cu oxigenul sînt foarte răspîndiţi în natură. De exemplu: diasporul $(HAlO_2)_x$; hidrargilita $[Al(OH)_3]_x$ (aceasta din urmă e component al argilelor).

Ca şi aluminiul galiu dă hidruri polimere de forma $(GaH_3)_x$. La fel indiul.

Toate elementele grupei a IV sînt capabile să formeze polimeri heterocatenari conţinînd O, N, B, P, S şi alte elemente.

Combinaţiile macromoleculare ale siliciului reprezintă cea mai numeroasă clasă de polimeri anorganici. Această grupă de polimeri se caracterizează prin numărul mare de reprezentanţi cu diversitate mare de structuri şi prin existenţa unui număr mare de compuşi naturali (dintre care cei mai importanţi sînt silicaţii).

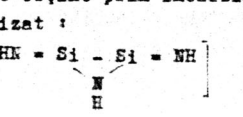
Siliciul dă naştere unui polimer foarte stabil cu sulful , sulfura de siliciu. Aceasta se poate obţine din $SiCl_4 + H_2S$ sau Si + S la topire, etc. Este un material fibros, asemănător azbestului şi cu structura : La fel cu telurul şi seleniul :



$(SiSe_2)_x$ şi $(SiTe_2)_x$

Azoturile de siliciu au compoziţie diferită : Si_3N_4; Si_2N_3 ; SiN ; Si_2N_2.

Azotura cea mai simplă sau silicocianul este polimerul $(Si_2N_2)_x$. Se obţine prin încălzirea la 400°C a triimidodisilanului polimerizat :



$$\left[HN = Si - Si = NH \right] \longrightarrow [Si_2N_2]_x + x\ NH_3$$

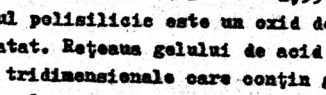
Carbura de siliciu (p.t. 2000°) carborundul e un polimer tridimensional cu structură asemănătoare diamantului. Se obține în cuptoare electrice prin încălzirea unui amestec de nisip de cuarț și cocs cu adaosuri de pilitură de lemn și sare de bucătărie (1800 - 2000°C) :

$$x\ SiO_2 + 3x\ C \longrightarrow (SiC)_x + 2x\ CO$$

E foarte stabil chimic și se folosește la șlefuire, aparate de încălzire.

SiO_2 (silicea sau cuarțul) e un polimer tridimensional cu compoziție tetraedrică (Si - O = 1,59 - 1,63 Å).

Acidul polisilicic este un oxid de siliciu mai mult sau mai puțin hidratat. Rețeaua gelului de acid silicic este formată din lanțuri tridimensionale care conțin grupe hidroxilice :



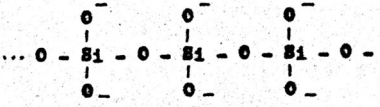
În mediu alcalin, acidul monosilicic polimerizează :

$$(HO)_3SiO^- + Si(OH)_4 \rightleftharpoons (HO)_3 - Si - O - Si(OH)_3 + HO^-$$

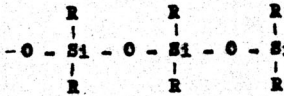
Silicații sînt foarte numeroși și foarte importanți în practică. Silicații sînt grupe de compuși în care catenele polimerizate sînt alcătuite din atomi de siliciu și oxigen legați prin valențe. Spre deosebire de polimerii organici, aceste catene se leagă între ele cu ajutorul unor forțe electrostatice care se datoresc prin natura lor, pe de o parte existenței sarcinii negative a atomilor de oxigen și prezenței cationilor ce se află printre catene, pe de altă parte.

Așa de exemplu se cunosc la silicați o combinare a două tipuri de legături: una caracteristică tuturor polimerilor, de tip covalent, chiar în catenele polimerilor, și alta, caracteristică cristalelor sărurilor de tip ionic dintre catene.

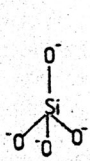
Ceea ce deosebește silicații de cristalele ionice este în primul rînd faptul că anionul care intră în compoziția lor este macromolecular și deci este un anion capabil să formeze polimeri. În stare pură un astfel de tip structural se întîlnește la silicații care conțin lanțuri piroxenice și amfibolice.

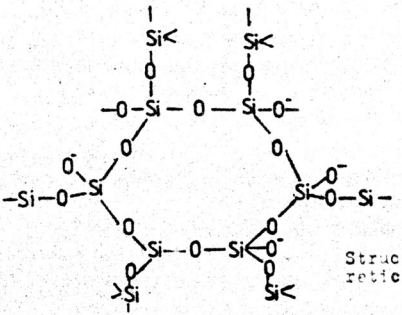


O altă clasă este cea a polisiloxanilor care au structura:

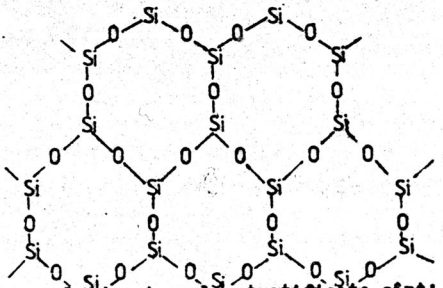


Ortosilicatul, caşi silicatul reticular şi stratificat arată astfel :





Structură reticulară



Structură stratificată

Ca exemple de minerale stratificate sînt: talcul: $Si_8O_{20}Mg_6(OH)_4$ Mica şi ea este stratificată.

Mica este un mineral natural cu largă utilizare în tehnică. De aceea în ultimul timp în multe ţări s-au căutat posibilităţi de obţinere a micei sintetice. Mica sintetică se obţine azi în

cuptoare electrice, topind la 1370°C un amestec de Mg, oxid de Al, SiO_2, silicoflorură de potasiu şi . Masa topită este răcită lent. Faţă de mica naturală care conţine ioni OH^-, cea sintetică are ioni F^- care îi asigură o termorezistenţă deosebită ce atinge 800°C (în loc de 500 - 600°C).

Azbestul natural este un polimer. Componentul său principal este crizotilul $(OH)_6Mg_6(Si_4O_4).H_2O$. Azi el poate fi preparat. Are largi utilizări ca material fibros în industria textilă, pentru confecţionarea obiectelor refractare, iar din azbociment materiale izolatoare plastice, hîrtie de filtru.

Cimentul şi betonul conţin de asemeni în compoziţia lor polimeri anorganici pe bază de silicaţi.

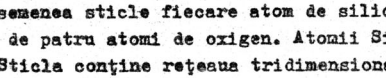
Sticla obişnuită constă din SiO_2 topit cu oxizi ai metalelor alcaline (Na,K) şi altor metale (Pb, Ba, Ce etc).

In asemenea sticle fiecare atom de siliciu este legat tetraedric de patru atomi de oxigen. Atomii Si - O sînt aşezaţi la 1,6 A. Sticla conţine reţeaua tridimensională a cuarţului dar modificată. Prezenţa ionilor metalici conduce la distrugerea reţelei tridimensionale şi la formarea catenelor liniare polimere cu structură ramificată.

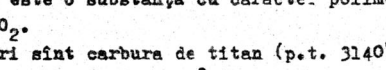
TiO_2 este o substanţă cu caracter polimer, avînd o reţea analogă SiO_2.

Tot polimeri sînt carbura de titan (p.t. 3140°C) cu duritate mare, azotura TiN (p.t. 2930°C) şi amidura de titanil $TiO(NH)_2$.

Germaniul se aseamănă cu siliciul formînd un număr mare de polimeri organogermanici cu formula generală :



Prin hidroliză incompletă a $GeCl_4$ se obţin oxicloruri polimerizate :



Oxidul şi sulfura de germaniu sînt de asemeni polimeri.

Zirconiul dă sulfura, oxidul şi carbura polimeri. La fel azotura şi borura. Oxid, carbură, sulfură şi borură polimeră dă şi hafniul.

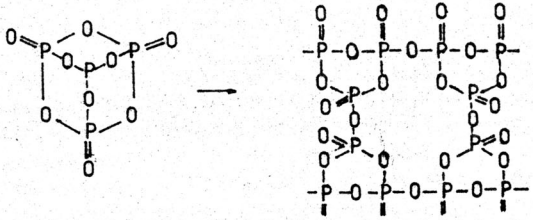
Dintre elementele grupei a V fosforul se distinge în mod deosebit prin capacitatea de a forma polimeri. Mai puțin numeroși sînt la V, As, Sb, Nb, Ta.

Printre polimerii heterocatenari ai fosforului amintim: oxizii de fosfor, acizii polifosforici, polifosfații, policlorurile de fosfonitril, fosfurile unor metale și fosfinborinele.

Fosfurile unor metale sînt substanțe polimere. De exemplu: fosfura de Cd, cea de Pb, Zn, Hg, etc.

Fosfinborinele au în structura lor inelul $(P-B)_3$.

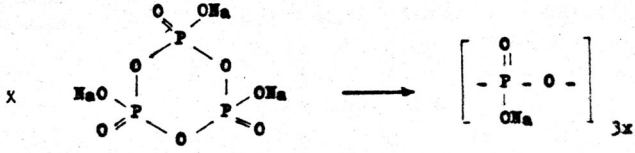
Pentoxizu de fosfor cu formula P_4O_{10} prin încălzire la 500°C polimerizează dînd un polimer spațial :



Acizii polifosforici sînt polimeri liniari care constau din atomii de fosfor ce alternează cu atomii de oxigen, cu o grupare OH liberă la fiecare atom de fosfor și cu două grupe OH la atomii de fosfor terminali. Acizii polifosforici se obțin prin încălzirea H_3PO_4 concentrat, cu conținut mare de aprox.72% P_2O_5 sau prin deshidratarea H_3PO_4 la 350°C. Ei sînt utilizați pe scară largă în industria chimică organică sintetică ca agenți de ciclizare și la precipitarea albuminelor.

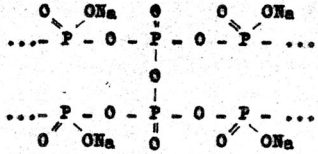
O clasă numeroasă de combinații polimere ale fosforului o reprezintă polifosfații condensați. Ei au structuri diferite în funcție de condițiile de formare.

Ei se pot prepara prin încălzirea la 600°C a metafosfaților , avînd loc polimerizarea metafosfatului ciclic :

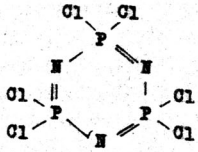


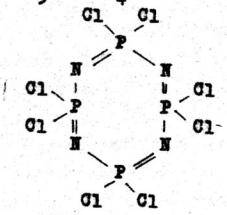
În funcție de cantitatea de alcali, se obțin polimeri de structuri diferite. Un exces al acestora dă naștere la polifosfații liniari de forma :

Cînd alcaliile nu sînt în cantitate suficientă se obțin polimeri cu catene și greutăți moleculare în jur de 2.500.000 :



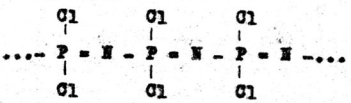
Policlorura de fosfonitril este unul din polimerii anorganici cei mai interesanți, care se caracterizează printr-o elasticitate mare, fiind numit și cauciuc anorganic. El se obține prin polimerizarea trimerului și tetramerului ciclic al clorurii de fosfonitril care la rîndul lor apar din reacția PCl_5 cu NH_4Cl :



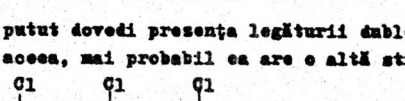


Polimerizarea clorurii ciclice de fosfonitril duce la obținerea cauciucului anorganic.

Cercetătorii consideră că polimerizarea acestui compus decurge după mecanismul ionic, în care inițierea se face prin ruperea ionului Cl^- cu formarea cationului $P_3N_3Cl_5^+$. Policlorura de fosfonitril se îmbibă cu benzen dar nu se dizolvă. Structura ei se poate imagina ca :



Totuşi, nu s-a putut dovedi prezenţa legăturii duble în macromoleculă şi de aceea, mai probabil ea are o altă structură :

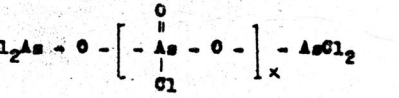


Distanţa P - N = 1,65 Å ; P - Cl = 1,97 Å.
Prin încălzire la temperaturi mai mari de 350°C ea se descompune iar în prezenţa apei hidrolizează.

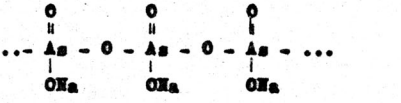
Atomii de clor din acest compus se pot înlocui cu atomi de fluor şi grupe alchilice şi alcoxilice.
La înlocuirea Cl cu F se obţine un polimer numit poliflerura de fosfonitril $(N = PF_2)_x$ care e un polimer asemănător cauciucului. Dacă Cl se înlocuieşte cu grupe alchil se obţin polimeri de forma $(- N = PR_2 -)_x$ care sînt solide cu temperaturi înalte de topire.

Se cunosc şi tiocianatul de fosfonitril $(- N = P(NCS)_2)_x$, azoturile $P(N_3)_5$ şi ai $P(N_3)_3$ (PN), care toţi sînt polimeri spaţiali.

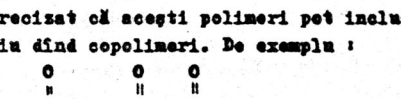
Oxizii de arsen au caracteristică structura în lanţ. De exemplu oxiclorura de arseniu, obţinută prin încălzirea As_4O_6 cu $AsCl_3$ este un amestec de polimeri cu formula generală :



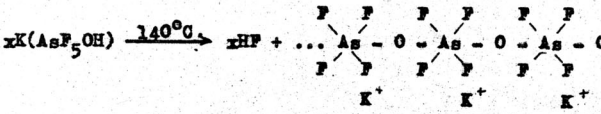
Poliarseniaţii ca şi polifosfaţii sînt macromoleculari :



Ei sînt mai puţin stabili şi hidrolizează uşor în soluţie. Este interesant de precizat că aceşti polimeri pot include atomii de fosfor şi arseniu dînd copolimeri. De exemplu :

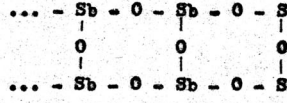


Interesanți sînt fluorarseniații polimerizați, care se obțin prin încălzirea sării de potasiu a acidului fluorarsenic :

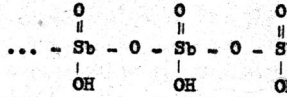


Aceștea pot apare uneori, încălzind $K(AsF_5OH)$ la 100°C, ca niște combinații reticulare.

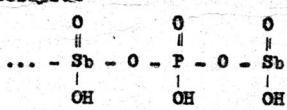
Sb_2O_3 sub forma mineralului valentinit este un polimer cu structură de bandă :



Stibiul, ca și fosforul și arseniul formează stibiați polimerizați:



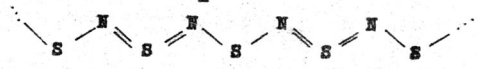
El dă copolimeri cu fosforul :



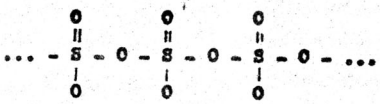
și polimeri fluorostibiați ca mai sus la arseniu din $Na(SbF_4OH)$ încălzind la 200°C.

Dintre elementele grupei a VI primul loc e ocupat de sulf care dă compuși macromoleculari cu oxigenul. La fel seleniul și telurul. Compuși polimeri cu oxigen se cunosc la Cr, Mo, W dar pentru ultimele două elemente este caracteristică și formarea heteropoliacizilor, care, pe lîngă oxigen conțin și resturi de acid fosforic.

Azotura de sulf $(SN)_x$ are structura :



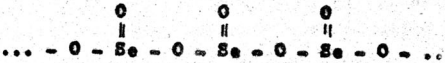
Anhidrida polimerizată $(SO_3)_x$ există sub două forme .
Ea conține un polimer liniar :



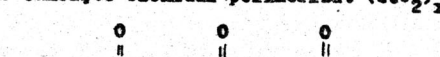
Se cunosc şi peroxizi polimerizaţi prin acţiunea căldurii şi a descărcărilor electrice asupra amestecului de SO_2 sau SO_3 cu oxigenul. El are o structură peroxidică :

SZn, SCd, SBe, sînt polimere.

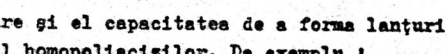
La seleniu se cunoaşte un polimer liniar în lanţ anhidrida acidului selenios :



iar la telur se cunoaşte bioxidul polimerizat $(TeO_2)_x$:

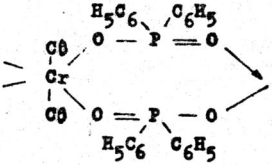


Cromul are şi el capacitatea de a forma lanţuri dar nu prea lungi, în cazul homopoliacizilor. De exemplu :



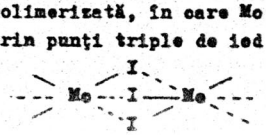
dar se descriu produse polimere şi de forma $[Cr(NH_2)K]_x$.

S-au obţinut la crom şi polimeri de coordinaţie. Din acetat de crom şi difenilfosfinatul de potasiu se obţine un polimer de structura :



Interesant de remarcat faptul că sulfitul de molibden este un polimer cu structura stratificată, asemănătoare grafitului.

Iodura de molibden polimerizată, în care Mo are numărul de coordinaţie 6 şi e legat prin punţi triple de iod :



Prin condensarea acidului molibdenic se obţin polimeri :

$$Mo - Mo(O_2) - O - Mo(O_2) - \ldots O - Mo(O_2) - OH$$

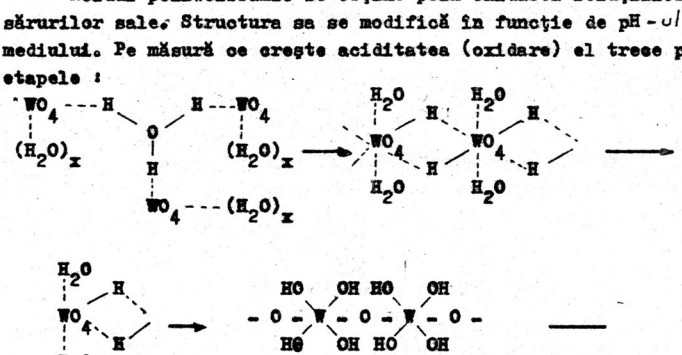
Capacitatea molibdenului de a forma structuri polimere este dependentă de pH. Se pare că concentraţia optimă e pH = 3-4. Un tip aparte de polimeri sînt heteropoliacizii Mo cu H_3PO_4. Unitatea structurală de bază la acest tip de compuşi este ionul $[PO_4(MoO_3)_{12}]^{3-}$.

Se pare că scheletul acestei structuri este :

$$- P - O - Mo - O - Mo -$$

Aici unităţile structurale se formează în jurul tetraedrului PO_4 şi fiecare grupare PO_4 e atrasă în lanţul MoO_3; Mo se află în centrul octaedrului de oxigen.

Acidul poliwolframic se obţine prin oxidarea soluţiilor sărurilor sale. Structura sa se modifică în funcţie de pH-ul mediului. Pe măsură ce creşte aciditatea (oxidare) el trece prin etapele :

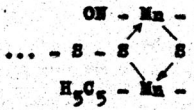


Sînt cunoscuţi heteropoliacizii formaţi de acizii wolframici şi fosforici.

La uraniu poliseleniurile $(USe_2)_x$ şi siliciura de uraniu $(USi_2)_x$ sînt şi ele polimere.

Se cunosc şi poliuranaţi prin descompunerea diuranatului de amoniu la 450°C. Structura polimerului este $(- UO_2 - O -)_x$.

Se cunosc combinaţii polimere la mangan şi fier. Pentru mangan se cunoaşte ciclopentadienil dinitrozil disulfura :



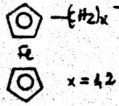
(unitatea structurală)

Se cunosc polimeri ai manganului şi cu alţi compuşi organici.

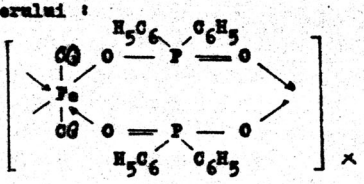
In cazul fierului se pare că hidroxidul se poate policondensa în hidroxid de fier polimerizat. La fel sînt carburra, sulfura, siliciura de fier.

In ultimul timp s-au obţinut prin polirecombinarea ferocenului, poliferocenilenul :

sau unele în care grupările ferocen sînt legate între ele prin grupe alchilenice :



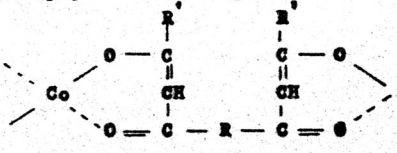
Din $Fe(CO)_5$ şi acidul difenilfosfinic s-a obţinut un polimer de coordinaţie a fierului :



: stabil pînă la 350°C

Pentru nichel şi cobalt există posibilitatea formării a unor polimeri complecşi cu diverse tetracetone.

Aceşti compuşi au formula generală :



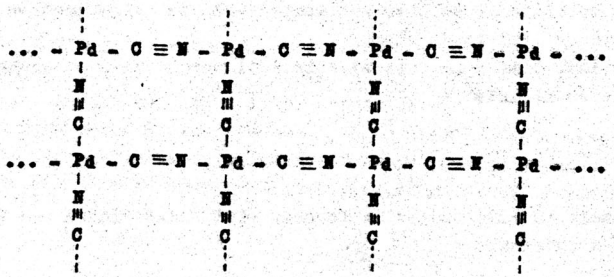
R = $(CH_2)_4$; C_6H_4-O-C_6H_4

R' = CH_3, C_6H_5

După unii autori, oxidul de nichel este o substanţă polimerizată ca şi seleniura de cobalt.

Paladiul. Clorura de paladiu cristalină este un polimer cu macromolecule de benzi infinite :

Pauling atribuie o structură polimeră cianurii de paladiu :



De asemeni se cunosc polimeri ai paladiului cu tetracetone. RuO_2 este tot o substanță polimerizată.

IX. COMPUSI METAL-ORGANICI

Chimia metal-organică, ramură destul de nouă a Chimiei are drept obiect studiul combinaţiilor chimice ale elementelor în care sînt prezente legături metal-carbon.

Aceste legături M - C, pot fi legături covalente simple ca în $Pb(C_2H_5)_4$, legături π în ferocen sau chiar ionice ca în etil sodiu $(C_2H_5^-Na^+)$.

O definiţie mai completă a acestui domeniu se poate enunţa astfel: studiul combinaţiilor chimice în care o grupare organică este legată direct de un atom central mai electropozitiv decît carbonul.

S-a constatat că practic toate elementele, cu excepţia gazelor nobile, formează derivaţi cu legături element-carbon.

Chimia metal-organică, denumită în ultimul timp şi cea de a 3-a chimie face legătura între chimia organică şi cea anorganică.

Clasificarea combinaţiilor metal organice se face de obicei ţinînd cont de tipul de legături chimice dintre element şi carbon.

Acest criteriu de clasificare permite corelarea tipurilor de compuşi cu poziţia metalului în sistemul periodic.

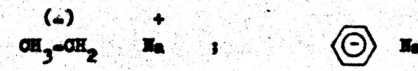
Astfel: - metalele alcaline formează compuşi cu un pronunţat caracter ionic ;
- metalele tipice şi semimetalele dau naştere la compuşi covalenţi (σ);
- metalele tranziţionale formează mai ales complecşi π (legături dative).

Legături metal-carbon

In general se pot distinge 5 tipuri diferite de legături M - C în compuşii metal-organici.

Legături ionice. Apar numai în compuşii metalelor alcaline (afară de Li) şi a alcalino-teroaselor Ca, Sr, Ba.

Metalul apare sub formă de cation M^+ iar gruparea organică este un carbanion, cu sarcina negativă localizată la un atom de carbon sau delocalizată pe un număr mai mare de atomi de carbon (I etil sodiu, II ciclopentadienil Na).



Legături covalente σ (bicentrice bielectronice)

Sînt caracteristice tuturor metalelor tipice (netranziționale) de exemplu legăturile: Pb - C, Sn - C, As - C, Si - C, sînt legături covalente σ care manifestă caracter polar mai mult sau mai puțin pronunțat în funcție de diferența de electronegativitate dintre M - C.

Introducerea unor substituenți atrăgători de electroni în grupareа organică (H înlocuit cu F sau Cl) mărește stabilitatea legăturii M - C.

Legături cu deficit de electroni (policentrice localizate)

Posibilitatea formării unor punți M...CH_3...M (M=Al,Be) nu se poate explica decît admițînd că se formează legături în care 2 electroni leagă 3 atomi.

Aceste legături sînt mai slabe decît legăturile covalente simple și se realizează cu elemente deficitare în electroni.

Legături nelocalizate în sisteme polinucleare.

Legăturile dintre atomii de Ld în tetraedrele Ld_4 și poliedrele Ld_6 din polimerii $(LdR)_n$ (n=4,6) sînt legături M - C nelocalizate; gruparea organică R se leagă simultan de mai mulți atomi de Ld (obișnuit 3) de pe fețele poliedrelor fără să se poată scoate în evidență legătura Ld - C izolate.

Același tip de legătură se va întîlni în carboranii și clusterii polinucleari metalocarbonilici.

Legături dative, cu participarea orbitalilor d ale M.

Unul dintre aceste tipuri de legături este acela în care carbonul ligandului este donor de 2 electroni (legături donoare) iar molecula ligandului poate accepta o parte din densitatea electronică de la metal în orbitalele sale moleculare de antilegătură, vacante formînd legături π retrodative.

În acest caz metalul participă cu orbitale d vacante (pentru a accepta) și ocupate (pentru donare de electroni). Liganzii capabili de asemenea interacțiuni sînt : :C=O ; izonitrilii (:C=N-R), carbenele (:C R R') etc.,

Un al doilea tip de legături dative sînt cele în care ligandul este o moleculă nesaturată, care poate ceda orbitalelor d vacante ale metalului electroni π din orbitalele sale molecu-

lare de legătură π și poate accepta electroni în orbitalele de antilegătură π^*.

În funcție de natura lor, asemenea liganzi pot contribui cu un număr variabil de electroni: 2(etilena), 3, gruparea alil; 4 ciclobutadiena, 5, gruparea ciclopentadienil, 6 benzenul etc.

Acest tip de legătură e specific metalelor tranziționale.

Fig. IX.1. Tipuri de liganzi (donori de 2-6 electroni)

Legături ionice M - C

Deși prin caracterul lor polar, practic toate legăturile M - C sînt polarizate în sensul că $M^{\delta+}$ - $C^{\delta-}$ au un anumit grad de caracter ionic, totuși putem vorbi cu adevărat de legături ionice atunci cînd se realizează o separare netă de sarcini, iar gruparea organică se află sub formă de carbanion.

Pentru aceasta este necesară o diferență între electronegativitatea metalului și carbonului - destul de mare.

În același timp se poate calcula și procentajul de caracter ionic al legăturii după formula :

$$i = 1 - e^{-0,25(x_A - x_B)^2}$$

De exemplu :

Na:	x = 1,01	Cs: 0,86	Ba: 0,97	Cr: 1,56
	$x = x_C - x_M = 1,49$	$X = X_C - X_H 1,64$	$X = X_C - X_m 1,53$	$X_C - X_m = 0,94$
	% ionicitate=42%	ionicitate 49 %	ionicitate 44 %	ionicitate 20 %

Este evident că metalele alcaline și alcalino-pămîntoase sînt cele care au valori ΔX mari și deci au caracterul cel mai pronunțat ionical legături în compușii metal-organici. Litiul face excepție - legătura Li - C avînd un caracter covalent destul de pronunțat, din cauza polarizabilității ridicate a atomului de litiu.

În derivații metal-organici ai alcalinelor (mai ales Na mult studiat) gruparea organică legată de metal poartă aproape întreaga unitate de sarcină negativă formînd un carbanion, punct reactiv al moleculei. Sarcina (-) poate fi localizată pe orbitali hibrizi sp^3, sp^2 sau sp.

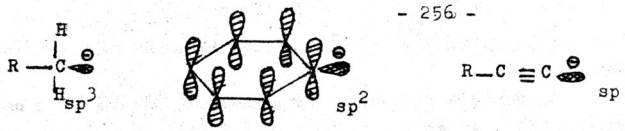
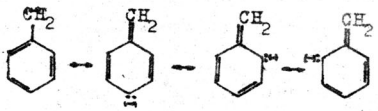


Fig. IX.2. Orbitale hibride care conţin o pereche de electroni în unii carboanioni tipici

Reactivitatea carbanionilor scade în serie $sp^3 > sp^2 > sp$, datorită creşterii electronegativităţii atomului de carbon astfel hibridizat.

Stabilizarea accentuată a carbanionului, însoţită uneori de scăderea reactivităţii şi de apariţia culorii, se produce cînd există posibilităţi de delocalizare a sarcinii negative pe mai mulţi atomi. Acest fenomen are loc de exemplu în cazul anionilor benzil $C_6H_5CH_2^-$ sau ciclopentadienul $C_5H_5^-$. In ultimul caz realizarea unui sextet electronic aromatic are un efect suplimentar în stabilizarea carbanionului. In consecinţă chiar derivaţii metal-organici ai unor metale tranziţionale (Mn^{2+} de exemplu) au structură ionică :

Fig. IX.3.



Delocalizarea sarcinii negative în carbanionul benzil.

Uneori, la o serie de compuşi metalorganici cu structură ionică, se realizează adiţia unui electron cedat de metalul alcalin (Na) la sistemul electronic al unei hidrocarburi aromatice (ca naftalina) fără substituirea hidrogenului. Electronul donat ocupă o orbitală M π vacantă a naftalinei astfel obţinîndu-se un anion - radical $C_{10}H_8^-$.

Astfel de compuşi sînt coloraţi şi extrem de reactivi.

Compuşii ionici metal-organici sînt puţin numeroşi şi nesemnificativi. Ei sînt foarte sensibili la acţiunea apei. Punctul reactiv este carbanionul, o bază mult mai slabă ca OH^-, de aceea carbanionul se elimină sub formă de hidrocarbură iar M^{n+} ca MOH.

Astfel de compuşi sînt reactivi şi faţă de oxigen.

Legături covalente σ (bicentrice, bielectronice).

Legăturile covalente normale, bicentrice sînt realizate în compuşii metaloorganici de toate elementele afară de cele puternic electropozitive (ionice). Elementele tipice (grupe principale) dau compuşi covalenţi MR_n în care se realizează n legături

M - C, valența caracteristică a elementului.

Metalele de tranziție nu dau compuși MR_n stabili din cauza neocupării complete a orbitalelor d (de ex. $Ta(CH_3)_4$ e nestabil). In cazul lor ocuparea orbitalelor d vacante cu perechi de electroni date de liganzi π acceptori ca PR_3, CO, C_5H_5 etc. mărește stabilitatea cinetică a compușilor care conțin legături M-C (σ). De exemplu: $(\sigma\text{-}C_5H_5)_2TiR_2$, $\pi\text{-}C_5H_5M(CO)_3R$ etc.

O altă cauză a nestabilității poate fi și tendința de eliminare a grupării organice legate de metalele de tranziție sub formă de olefină (eliminare β):

$$M - CH_2 - CH_2 - R \longrightarrow MH + H_2C = CH - R$$

Stabilitatea compușilor metal-organici σ-covalenți este determinată de factori termodinamici și cinetici.

Stabilitatea termodinamică, legată de căldura de formare, se reflectă în energiile de legătură (de disociere):

Energii de legătură pentru gruparea M - CH_3(Kcal/mol).

B	87	C	83	
Al	66	Si	70	
Ga	59	Ge	59	
In	41	Sn	53	etc.
Tl	-	Pb	37	

Se observă variația descrescătoare în grupă a energiei de legătură. Aceasta e cauzată de caracterul mai difuz al orbitalelor sp ale elementelor grele, și deci o suprapunere mai puțin eficientă cu orbitalele hibride sp^n ale atomului de carbon.

Compușii cu legături slabe M - C (CdR_2, MgR_2, PbR_4 etc.) se descompun termic foarte ușor, eliberînd metalul.

Faptul că totuși acești compuși nestabili termodinamic se pot izola se datorește unor factori cinetici (absenței unui mecanism de descompunere cu o energie de activare suficient de joasă).

Derivații elementelor din partea superioară a grupelor sînt stabili termic.

S-a observat că stabilitatea termică a acestor compuși este crescută cînd caracterul polar al legăturii M - C crește, și cînd R = grupare aromatică. Cei cu grupele R alifatice sînt mai puțin stabili datorită electronegativității mai mari a C

atunci cînd el face parte dintr-un nucleu aromatic.

Nestabilitatea cinetică a unor astfel de compuşi metal-organici se datoreşte prezenţei unei perechi de electroni neparticipanţi (SbR_3, BiR_3) care sînt "puncte vulnerabile" în moleculă.

Derivaţii elementelor grupei a IV (Si...Pb) nu au nici orbitale vacante, nici electroni neparticipanţi şi sînt foarte stabili, chiar insensibili la oxigenul atomosferic. Prezenţa unor orbitale vacante cu energie joasă la metal vor favoriza hidroliza lor :

$$M - R + HOH \longrightarrow M - OH + RH$$

Legături policentrice localizate (cu deficit de electroni)

O serie de derivaţi metal organici cu Be, BeR_2, şi Al (AlR_3) sînt polimerizaţi deşi grupare organică nu are proprietăţi donoare şi nu conţine electroni neparticipanţi pentru a da legături dative. Explicaţia se face pe baza legăturii tricentrice (MOM).

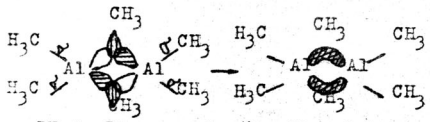


Fig. IX.4. Formarea legăturilor tricentrice în $Al_2(CH_3)_6$

In mod neaşteptat dimerizează şi trifenil Al. Participarea unei grupe fenilice la formarea punţii se face prin intermediul unei orbitale p_z a atomului de carbon din gruparea fenilică, probabil cu o anumită perturbare a caracterului aromatic al ciclului benzenic:

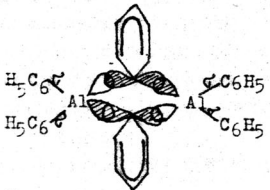


Fig. IX.5. Formarea legăturilor în $Al(C_6H_5)_6$

La fel se explică polimerizarea dimetilberiliului a cărei structură în stare solidă a fost determinată prin difracţia razelor X:

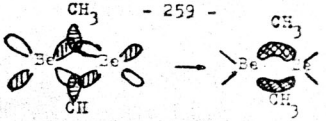


Fig. IX.6. Formarea legăturilor tricentrice în $Be(CH_3)_2$ x

Formarea legăturii policentrice deficitare electronic este caracteristică unui număr redus de elemente caracterizate prin :

- stratul lor de valenţă este ocupat mai puţin de jumătate;
- atomul este puternic polarizabil, datorită valorii reduse a raportului sarcină/rază.

Formarea acestor legături reflectă o puternică tendinţă a elementelor de a folosi cît mai complet orbitalele şi electronii de valenţă disponibili în formarea legăturilor chimice.

Legături dative cu participarea orbitalelor d.

Un tip particular de legătură între metalele tranziţionale şi molecule organice se realizează prin donare de electroni în ambele sensuri: L— M dativă directă şi M — L dativă inversă. Pentru aceasta e necesar ca metalul să aibă substratul d parţial ocupat cu electroni, iar molecula organică să posede orbitale moleculare de antilegătură vacante.

Legătura dintre metale şi olefine (etilena cazul cel mai simplu) se deosebeşte de cazul precedent prin aceea că ligandul etilenă - participă cu orbitale π atît la donare cît şi la acceptare: orbitalii de legătură la donare şi orbitalii π de antilegătură (π^*) la acceptare: Molecula de etilenă donează metalului electroni din din orbitalii de legătură π şi acceptă electroni din orbitala sa de antilegătură π^*.

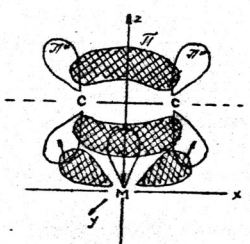


Fig. IX.7. Formarea legăturilor în complecşii π -olefinici

Donarea de la L — M se poate face în orbitalele s, p_x, d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$ ale metalului (vacante)

Donarea inversă M — L se poate face cu participarea orbitalelor p_x şi d_{xz} ale metalului (ocupate).

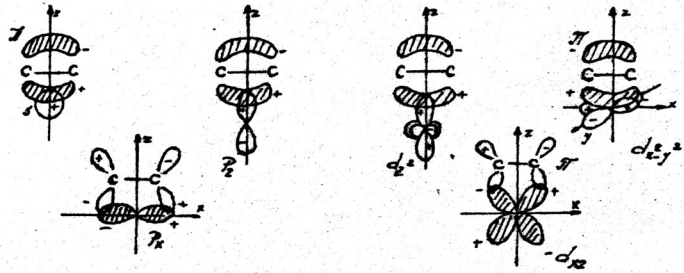


Fig. IX.8

Participarea diferitelor orbitale la formarea de legături în complecşii π - olefinici

Alte molecule sau grupări organice pot dona: 3(π-alil), 4(ciclobutadiena, butadiena), 5(π-ciclopentadienil) sau 6 (benzenul) electroni metalului, acceptînd în acelaş timp densitate electronică din orbitalele d ocupate ale metalului. In acest caz important de cunoscut este faptul care orbitale moleculare ale ligandului au simetrie potrivită pentru a se putea combina cu orbitale atomice metalice.

Intre metalele tranziţionale şi liganzii organici pot apare legături σ, π şi δ.

Combinaţii metal-organice ale metalelor alcaline

Derivaţii metalelor alcaline (ns^1) reprezintă exemple tipice de compuşi metal-organici cu structură ionică.

Literatura de specialitate arată că în aceşti compuşi se realizează o separare netă a sarcinilor cu formare de carbanion M^+R^-.

Dintre metalele alcaline doar Li dă compuşi metal-organici cu caracter pronunţat covalent şi asociaţi prin legături metal - metal.

Primele combinaţii de acest fel ale metalelor alcaline au fost obţinute de W.Schlenk în 1914.

Compuşii Li- organici, se obţin uşor, au o reactivitate chimică ridicată, sînt solubili în solvenţi inerţi, chiar în hidrocarburi; datorită acestor calităţi, alături de reactivii Grignard,

sînt agenţi importanţi de alchilare şi arilare a metalelor şi nemetalelor.

Materia primă folosită aproape în toate sintezele este litiul metalic, în atmosferă inertă. Aceasta din cauza reactivităţii lor mari faţă de O, H_2O, CO_2.

E convenabil să fie separate în solvenţi inerţi (benzen , eter de petrol). Un exemplu este reacţia între Li metalic în exces şi compuşii mercur-organici.

$$2\ Li + HgR_2 \longrightarrow 2\ LiR + Hg$$

Sau din Li şi halogenuri de alchil sau aril :

$$2\ Li + RX \longrightarrow LiR + LiX$$

Studiul acestor compuşi a arătat că derivaţii Li - organici sînt asociaţi în soluţie, în stare solidă şi chiar în stare de vapori. S-a dovedit că ei formează tetrameri $(LiR)_4$ şi hexameri $(LiR)_6$. Gradul de polimerizare depinde de natura grupării organice şi uneori şi de solvent.

De exemplu în tetramerul $(CH_3Li)_4$ există un tetraedru Li_4 (Li - Li = 2,28 Å) iar grupările CH_3 sînt aşezate deasupra centrului feţelor tetraedrului legînd simultan prin legături policentrice 3 atomi de Li :

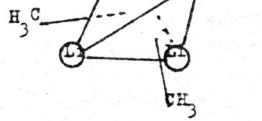


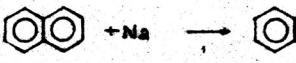
Fig. IX.9. Structura $Li(CH_3)_4$

Mai puţin studiate şi importante sînt combinaţiile metal-organice ale Na, K etc. Ele sînt foarte reactive, nevolatile , greu solubile în solvenţi organici. Legătura chimică este esenţial ionică; iar prezenţa carbanionului le dă reactivitatea ridicată.

Se pot prepara din Na cu HgR_2 ca şi la litiu.

Interesant de remarcat ar fi faptul că naftalina şi alte hidrocarburi aromatice policiclice formează foarte uşor radicali - anioni (soluţie verde) prin acceptarea unui electron furnizat

de atomul de Na. Se lucrează cu solvenţi cu putere mare de solvatare a cationului (tetrahidrofuran, dimetoxietan).



Derivatul naftalinei nu este un produs de substituţie ci un compus de adiţie. Electronul cedat de metal este acceptat într-o orbitală moleculară de antilegătură vacantă a naftalinei.

Derivaţii Na - organici sînt agenţi puternici de

Elementele Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra ca şi Zn, Cd, Hg, au 2 electroni pe ultimul strat (ns^2) şi disponibili pentru legătură orbitalii s şi p (cei d sînt ocupaţi în întregime). Aceştia pot forma legături M - C.

Elementele din partea superioară a grupei (Be, Mg) formează legături M - C cu caracter covalent, puternic polare.

Compuşii lor sînt puternic reactivi şi se aseamănă cu cei Ld - organici.

Ca, Sr, Ba formează legături M - C cu caracter ionic pronunţat.

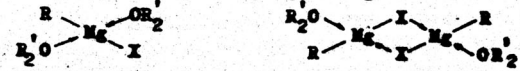
Avînd structura ns^2, un electron din s poate fi promovat în p obţinîndu-se o hibridizare sp. Ne aşteptăm deci la compuşi MR_2. Deoarece mai rămîn 2 orbitale p libere, ele vor avea tendinţa de a se ocupa prin acceptare de electroni. Deci compuşii MR_2 vor forma produşi de adiţie MR_2D, $MR_2 \cdot 2D$ (D = molecula donoare) iar prin participarea celor 2 orbitale p la hibridizări sp^2 şi sp^3 se vor putea realiza coordinări trigonale şi tetraedrice.

Dintre compuşii metal-organici ai metalelor grupei a II merită o mică atenţie derivaţii de tip RMgX, reactivii Grignard (X = halogen),

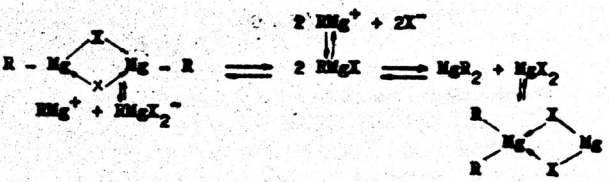
Descoperirea lui V.Grignard privind prepararea compuşilor RMgX din halogenuri organice şi Mg metalic în eter - a fost încununată cu premiul Nobel. A avut mare importanţă pentru chimia organică şi metalorganică. Compuşii aceştia sînt reactivi şi foarte utili.

Structura reactivilor Grignard este mult mai complexă decît o indică formula RMgX.

In soluție eterică s-a pus în evidență o competiție între capacitatea de coordinare a halogenului și a eterului față de Mg. In funcție de aceasta se pot forma fie eterați, simpli , monomeri fie dimeri cu punți halogen :



In soluție constituția reactivilor Grignard depinde de mulți factori (concentrație, natura solventului, a grupării organice și halogenului, temperatură). Comportarea lor în soluție se poate înțelege dacă se admite existența unor echilibre complexe (se realizează solvatarea) :



In solvenții puternic doneri și în soluții diluate predomină speciile monomoleare; dimerizarea este favorizată de concentrații mari și solvenți slab doneri mai ales cînd halogenul este clorul.

Combinații metal-organice ale metalelor tranziționale

Formarea combinațiilor metal-organice ale elementelor de tranziție este dominată de tendința metalului de a realiza o configurație de gaz nobil prin ocuparea completă a subnivelelor (n-1)d, ns, np. Aceasta se face prin acceptare de electroni de la liganzi. Deci în cazul acestor compuși nu apare dominantă tendința de a forma compuși covalenți MR_n sau MR_mX_n. Aceasta pentru că realizarea a n covalențe nu conduce la ocuparea completă a subnivelelor (n-1)d. Aici apare predominantă tendința de a forma complecși cu liganzi organici capabili de a fi doneri.. Aici are loc o dublă donare: σ L ⟶ M și π M ⟶ L.

In majoritatea acestor compuşi metalul tranziţional tinde să realizeze o configuraţie de gaz nobil, acceptînd atîţia electroni de la liganzi cîţi îi sînt necesari pentru a completa cu 18 electroni stratul de valenţă .$((n-1)d^{10}ns^2np^6)$. Această regulă empirică este cunoscută ca „regula celor 18 electroni". Se mai utilizează azi şi terminologia: în compuşii metalorganici metalul tranziţional realizează un „număr atomic efectiv"(N.A.E.) egal cu al gazului nobil următor.

Se cunosc şi unele excepţii de la regula N.A.E.

Ca liganzi în compuşii metal-organici ai metalelor tranziţionale pot funcţiona orice molecule organice nesaturate sau aromatice, principala condiţie fiind prezenţa orbitalelor p nehibridizate şi a electronilor π, capabili să participe la legăturile donoare şi donoare inversă.

Deoarece un metal tranziţional poate da compuşi foarte variaţi cu un număr mare de liganzi organici structura şi comportarea chimică a acestora este determinată mai mult de natura ligandului şi de aceea clasificarea acestor compuşi se face după natura ligandului sau mai precis după numărul de electroni cu care ligandul contribuie la realizarea configuraţiei de gaz nobil a metalului.

Pentru complecşii π regula empirică a celor 16 şi 18 electroni poartă numele şi de regula numărului atomic efectiv este un criteriu de sistematizare a acestora.

Aplicarea regulei celor 18 electroni este simplă:

Pentru compuşi octaedrici $[ML_6]$, fiecare L aduce 2 electroni atunci M^{n+} trebuie să posede 3 perechi de electroni total 18. Fe d^6 - va da compus octaedric.

Metalele cu 4 perechi de electroni de valenţă în jurul lor, (d^8), vor avea nevoie de 5 perechi de electroni pentru aduct deci $[ML_5]$ e structura compusului dsp^3 bipiramidă trigonală sau piramidă tetragonală.

Metalele cu 5 perechi de electroni de valenţă, (d^{10}), vor avea în aduct 4 perechi de electroni $[ML_4]$, structura va fi tetraedrică sau plan pătrată.

Se cunosc unii compuşi stabili care au doar 16 electroni. Aceştia totdeauna conţin ioni metalici d^8 şi plan pătraţi sau ioni d^{10} şi 3 liganzi probabil toţi trigonali.

Dacă în jurul metalului nu sînt 18 electroni, compusul nu este stabil. De exemplu $Co(CO)_4$ nu există ca monomer ci doar ca dimer $(CO)_4Co - Co(CO)_4$ cu legături Co - Co - fiecare metal îşi completează cei 18 electroni.

In complecşii π numărul electronilor variază de la 2 la 8. Liganzii se clasifică astfel :

a) Liganzi donori de 2 electroni: CO; izonitrili (:C=N-R), carbene (:CRR'), olefine neconjugate.

b) Liganzi donori de 3 electroni: grupa π-alil (π-C_3H_5) simplă sau incorporată într-un sistem mai complex cu fragment alilic.

c) Liganzi donori de 4 electroni: cielobutadiena, butadiena, ciclopentadiena (π-C_5H_6), ete.

d) Liganzi donori de 5 electroni: gruparea ciclopentadienil (π-C_5H_5), ciclohexadienil, ete.

e) Liganzi donori de 6 electroni: benzenul şi alte hidrocarburi aromatice, borazolul ete.

f) Liganzi donori de 7 electroni: gruparea tropiliu (π-C_7H_7).

g) Liganzi donori de 8 electroni: ciclooctateraena.

Din punct de vedere structural lucrurile ar fi simple dacă liganzii organici ar utiliza integral electronii π disponibili pentru legături cu metalele tranziţionale, şi dacă numărul electronilor π donaţi de molecule cielice ar fi egal cu numărul atomilor de carbon din ciclu. De exemplu ca în cazurile:

π - C_4H_4	ciclobutadiena	4 e^-
π - C_5H_5	ciclopentadienil	5 e^-
π - C_6H_6	benzen (arene)	6 e^-

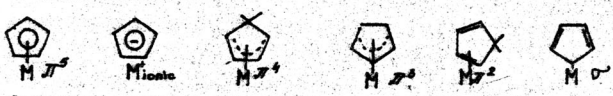
Se cunosc însă foarte multe cazuri în care un ligand cu mai mulţi electroni nu-i foloseşte integral pentru legături cu metalul.

Unii atomi de carbon ai ligandului pot trece uşor de la hibrid sp^2 (în care pot contribui cu un electron fiecare la legături M - L) la hibrid sp^3 (carbon saturat, fără electroni).

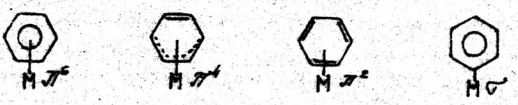
Atomii de carbon sp^3 ai unui ciclu sînt scoşi din sistemul conjugat şi nu mai participă la legături M - L.

Din aceste motive, un ligand oarecare poate apare în compuşii metal organici în posturi diferite din punct de vedere

structural. Iată de exemplu ciclopentadiena: Ea pierde ușor $1H^+$ și trece în grupare ciclopentadienil ($\pi - C_5H_5$) fiind astfel un donor de 5 electroni π în foarte mulți compuși. Rareori gruparea C_5H_5 se leagă ca anion $C_5H_5^-$ (alcaline) sau pot apare și alte situații :



La fel benzenul poate funcționa ca donor de 6 electroni dar și de 4, 2 :



Compuși cu liganzi donori de 2 electroni

Compuși π -olefinici

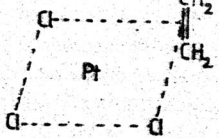
Metalele tranziționale pot forma combinații complexe cu olefine ca liganzi, în care legătura dublă -C=C- contribuie cu 2 electroni la realizarea N.A.E. al metalului.

Legătura M - L se realizează tocmai prin cei 2 electroni ai legăturii duble.

Primul compus între un metal tranzițional și o olefină a fost obținut de Zeise în 1827 - un compus al Pt cu etilena de compoziție $PtCl_2 \cdot C_2H_4$.

Ulterior, studiile efectuate în acest domeniu au scos în evidență și posibilitatea Pd de a forma asemenea combinații ($[(PhCN)_2PdCl_2]$ + olefine).

Studiul röentgenografic al $K[PtCl_2C_2H_4]$ a stabilit că olefina este așezată perpendicular pe planul equatorial, ocupînd o poziție coordinativă în vecinătatea atomului de Pt tetracoordinat :



în așa fel încît formează un unghi de 90° cu planul de coordinare al platinei.

Interpretarea legăturii chimice în asemenea compuși a fost dată de Dewar (1951) și Chatt și Duncanson (1953).

Olefinile și poliolefinile formează un număr mare de complecși cu aproape toate metalele tranziționale. Stabilitatea acestor compuși variază în funcție de următorii factori :

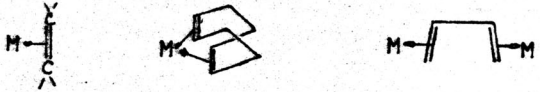
- natura metalului ;
- natura olefinei ;
- prezența unor substituienți la metal sau la atomul de carbon olefinic.

Monoolefinile ocupă o singură poziție coordinativă la metal, ca ligand monodentat.

In cazul poliolefinelor cu legături duble neconjugate (izolate), fiecare legătură dublă >C = C< funcționează ca donor - acceptor independent.

Acesta poate fi realizat în două moduri :

- două sau mai multe grupări >C = C< se leagă de același atom metalic, caz în care olefina joacă rol de ligand bidentat;
- grupările >C = C< se leagă de atomi metalici diferiți și în acest caz di sau poliolefina este punte. O astfel de situație se întîlnește și la poliolefinele conjugate (butadiena).



Ca metode de obținere a complecșilor M - olefine exemplificăm :

- adiția olefinei la halogenura metalului :

$$MX_n + \| \longrightarrow \|\text{-}MX_n$$

- substituția CO din carbonili sau a altor liganzi din complecși cu olefină :

$$ML_n + \| \longrightarrow \|\text{-}ML_{n-1} + L$$

Se cunosc numeroase tipuri de complecși cu olefine ca liganzi monodentați. In majoritatea cazurilor la un metal se leagă o singură olefină, însă sînt și cazuri de legare a 2 sau 3 molecule de olefină :

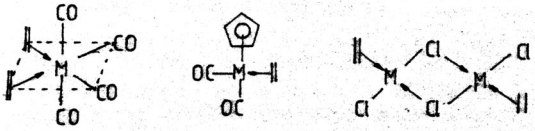
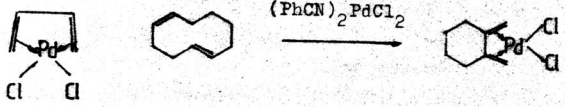


Fig. IX.1o. Complecşi cu olefine ca liganzi monodentaţi

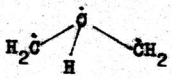
Ca exemple de complecşi cu dienele de tipul (dien)PdX_2 (de ex. cicloootadiena = 1,5, hexadiena 1,5 etc) se poate ce se obţine din combinaţia Pd numită reactivul Kharasch $[(PhCN)_2PdCl_2]$ cu clorura de alil formînd un complex al hexadienei 1,5, rezultat prin cuplarea olefinei şi cu cis, trans ciclododecadiena 1,5:



Liganzi donori de 3 electroni

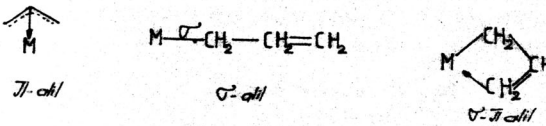
Complecşi π-alilici

Principalul ligand care participă cu 3 electroni la realizarea N.A.E. a metalului tranziţional este gruparea π-alilică, adică o succesiune de 3 atomi de carbon, avînd fiecare cîte un electron π, disponibil pentru formarea legăturii M - L :



Această grupare poate apare în complecşi fie singură fie înconjurată de o catenă sau ciclu cu mai mulţi atomi de C (π-anil).

Posibilităţile de coordinare ale grupei π-alil singure ar fi :



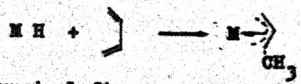
In majoritate gruparea π -alil se leagă de metal simetric, în aşa fel încît planul grupării π-alil este aproape perpendicular pe direcţia legăturii M - alil. Ca în compusul $[(\pi\text{-}C_3H_5)PdCl_2]$.

Aceşti compuşi se pot obţine prin mai multe metode. De exemplu :

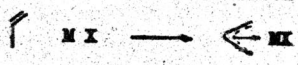
- Reacţia între un reactiv Grignard alilic şi halogenura unui metal :

$$MX + CH_2{=}CH{-}CH_2MgX \rightarrow M{-}\!\!\gg + MX_2$$

- Adiţia unei hidruri a metalului tranziţional la dienil:

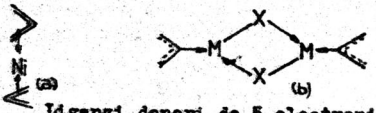


- Reacţia unei olefine cu sarea unui metal :



Deşi se cunosc mulţi asemenea compuşi vom exemplifica prin combinaţiile Ni, Pd, Pt.

Ni şi Pd au o tendinţă accentuată de a forma asemenea combinaţii. La nichel se cunosc de exemplu compuşi de forma $Ni(\pi{-}C_3H_5)_2$ (a) iar la Pd un dimer alilic $[(\pi{-}C_3H_5)_2Pd_2Cl_2]$ (b).



Liganzi donori de 5 electroni

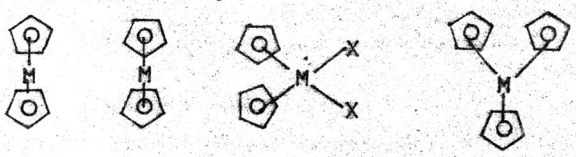
Cel mai important ligand din această categorie este gruparea ciclopentadienil C_5H_5. Ferocenul, descoperit întîmplător în 1952 a fost începutul renaşterii chimiei metal-organice. In acest compus $Fe(\pi{-}C_5H_5)_2$ - bis - ciclopentadienil - Fe, foarte stabil datorită faptului că cele două nuclee ciclopentadienilice (C_5H_5 cu 5 e^- π, cîte unul la fiecare atom de C hibridizat sp^2) completează configuraţia electronică a metalului pînă la acea a gazului inert următor.

Fierul are nevoie pentru aceasta de 10 electroni pe care îi furnizează liganzii.

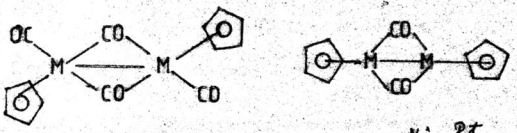
Numărul compuşilor de acest fel este foarte mare şi greu de sistematizat.

Structurile complecşilor π -ciclopentadienilici se bazează pe coordinarea grupei $\pi{-}C_5H_5$ la metal în aşa fel încît toţi cei 5 atomi de carbon să fie echivalenţi în raport cu metalul. Ciclurile plane ale grupării $\pi{-}C_5H_5$ pot fi orientate

paralel sau unghiular unul față de altul :



Se cunosc și derivați binucleari, ca în figura următoare:



Aceste combinații se pot prepara prin metode ca :

- Ciclopentadienil Na sau halogenuri de ciclopentadienil Mg și halogenuri anhidre ale metalelor :

$$C_5H_5^-Na^+ + MX \longrightarrow \text{(C}_5\text{H}_5\text{)M} + NaX$$

- Ciclopentadienă cu halogenură anhidră a metalului în prezența unei baze :

$$C_5H_6 + MX \xrightarrow[\text{-bază HX}]{\text{bază}} (\pi\text{-}C_5H_5)M$$

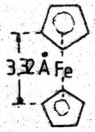
- Ciclopentadienă cu metal liber (metale active) :

$$C_5H_6 + M \longrightarrow (\pi\text{-}C_5H_5)M + 1/2\ H_2$$

Ferocenul, ca important reprezentant al clasei, este un compus extrem de interesant, datorită caracterului său aromatic.

Structura moleculei a fost stabilită prin difracție de raze X și difracție electronică. Molecula are structură antiprismatică (a) ciclurile fiind așezate în plane paralele (C_5H_5), astfel că toți atomii de carbon sînt echivalenți față de metal. Acest tip de structură poartă numele de „structură sandwich".

Atomul de Fe este situat central între cele două inele ciclopendienice paralele la egală distanţă de cei lo atomi de carbon. Distanţele C-C egale între ele = 1,41 Å . Ferocenul este electroneutru, cele două sarcini pozitive ale Fe^{2+} neutralizînd sarcinile negative ale ionilor ciclopentadienil. Complecşii aceştia ca ferocenul şi dibenzen-cromul sînt diamagnetici. Aceasta arată că orbitalii d parţial ocupaţi de Fe şi Cr - ce determină paramagnetismul acestor metale se ocupă cu electroni la formarea complecşilor.

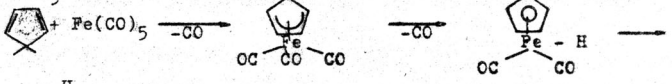


(A)

Se admite deci: formare de covalenţe între electronii π aromatici şi orbitalii d ai metalului (cu configuraţie de gaz inert).Cr(0) şi Fe(II) cu cîte 24 e^- + 12 e^- ai celor două inele aromatice se ating 36 electroni, caracteristici gazului inert Kr.

Se admite că legăturile M-C în aceşti compuşi sînt legături realizate cu hibrizi d^2sp^3 ai metalelor.

Important este şi dimerul $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\right]_2$ ce se obţine din $Fe(CO)_5$ + ciclopentadienă la 150 °C; reacţia decurge în trepte

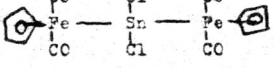


$$\xrightarrow{-H} \left[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\right]_2$$

Merită semnalate o serie de reacţii interesante ale acestui compus - poate fi uşor redus cu amalgam de Na cînd trece la anion : $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\right]^-$ care este nucleofil şi reacţionează cu foarte multe substanţe .

Cu halogenii legătura M-M din compus este scindată cu formare de $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2X\right]$ (X= Cl,I). Încălzit la refluxare în benzen timp îndelungat el pierde CO şi trece într-un tetramer de forma $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)\right]_4$. Acest tetramer are o proprietate interesantă şi anume prezenta stări de oxidare diferite el putînd fi oxidat electrochimic cu formarea unor cationi $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)\right]_4^{n+}$ (n=1,2) sau redus electrochimic la anionul $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)\right]_4^-$

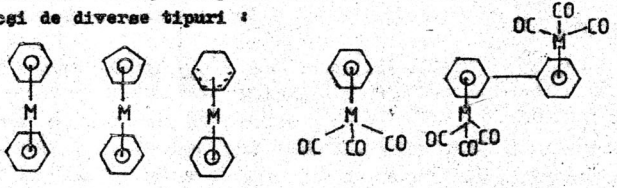
Merită prezentată capacitatea dimerului de a participa la reacţii de inserţie prin intercalarea unor molecule active în legătura Fe-Fe . Astfel cu $SnCl_2$ se formează un produs de inserţie cu scheletul Fe-Sn-Fe



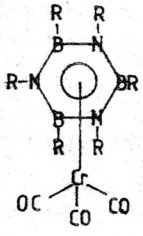
Liganzi donori de 6 electroni

Acești liganzi formează complecși π mai ales cu metalele grupei a VI, a VII și a VIII-a.

Benzenul este principalul donor de 6 electroni formînd complecși de diverse tipuri :



Interesante de semnalat ar fi și complecșii cu ciclu borazolic ca donor de 6 electroni. Se știe din literatură că hexametilborazolul $(MeBNMe)_3$ formează cu $Cr(CO)_6$, în prezența acetonitrilului, un complex în care ciclul anorganic apare ca donor de 6 e$^-$ π cu structura asemănătoare a benzencromtricarbonilului :



Au fost obținuți complecși similari la Mo.

Combinații metal-organice derivate de la acetilene

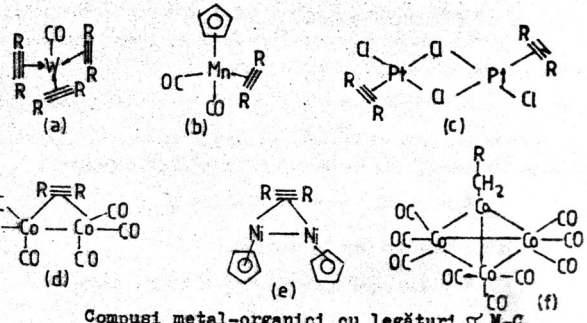
Acetilenele reacționează cu derivații metal-carbonilici sau cu alți compuși ai metalelor tranziționale formînd o varietate mare de combinații.

Se întîlnesc două situații :

- acetilena se coordinează la metalul tranzițional fără să sufere modificări și
- în reacție cu compusul metalului de tranziție acetilena se transformă într-o altă moleculă organică, aceasta din urmă funcționînd ca ligand.

Acest din urmă mod are ca rezultat formarea unor molecule dintre cele mai variate şi o mare diversitate de complecşi metal - organici.

Acetilena poate funcţiona ca ligand simplu, monodentat, coordinîndu-se în acelaş mod cu olefinele (a); sau formînd punţi bimetalice (d). Ultimul caz a fost pus în evidenţă la Co şi Ni. Apar şi situaţii în care acetilena este încorporată într-un compus polinuclear cu legături metal - metal (cluster) (f,g).



Compuşi metal-organici cu legături σ M-C

Formarea compuşilor cu legături σ M-C este caracteristică metalelor netranziţionale. Metalele de tranziţie formează legături covalente σ stabile numai atunci cînd metalul este angajat simultan în legături coordinative cu liganzi donori - acceptori de tipul: CO, fosfine terţiare sau grupări ciclopentadienil.

Asemenea liganzi au un efect de stabilizare asupra legăturii σ M-C a metalelor tranziţionale.

Stabilitatea acestei legături M - C creşte odată cu creşterea caracterului electronegativ al grupării organice legate de metalul tranziţional. Din acest motiv compuşii aromatici sînt mai stabili decît cei alifatici.

Spre deosebire de metalele tipice, cele de tranziţie formează doar rareori compuşi metal-organici binari de tipul MR_n. Aceşti compuşi de obicei sînt nestabili.

Tipul cel mai comun de compuşi are formula L_xMR_n, unde L este un ligand π donor - acceptor cu efect stabilizator (CO, PR_3, π - C_5H_5, etc).

Deci, clasele cele mai importante de compuşi cu legături sînt: fosfino alchilii (arilii) metalelor $(R_3P)_xMR'_n$; carbonil alchilii (arilii) $(CO)_xMR_n$, C_p. $(\pi\text{-}C_5H_5)_xMR_n$. Gruparea R legată de metalul tranziţional printr-o legătură σ poate fi: o grupare alifatică, olefinică (σ- vinil, σ- alil), aromatică (fenil , naftil) sau poliflorurată CF_3, C_2F_5, C_3F_7 etc., o grupare acil $-CO-R$, una alchinil $-C\equiv CR$ (acetilic).

Se cunosc unele metode generale de obţinere a acestora:

- Reacţia derivaţilor halogenaţi ai metalului cu reactivi Ld-organici sau magneziu-organici:

$$MX + M'R \longrightarrow MR + M'X \qquad M' = Ld, MgX$$

- Reacţia unui anion al metalului (metalcarbonili)sau metalciclopentadienil) cu un derivat halogenat organic :

$$L_xM^- + RX \longrightarrow L_xM - R + X^-$$

- Adiţia hidrurilor la olefine :

$$M - H + H_2C = CHR \longrightarrow M - CH_2 - CH_2R$$

- Reacţia unei hidruri la diazometan :

$$M - H + CH_2N_2 \longrightarrow M - CH_3 + N_2$$

Se cunosc compuşi de acest fel pentru : Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Rn, Os, Mn, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au.

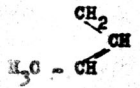
Vom da cîteva exemple:

Fe, Ru, Os, metalele din grupa ce formează compuşi σ de tip carbonilic şi compuşi de exemplu $Fe(CO)_4I_2$ formează cu pentafluorofenilii compusul $C_6H_5 - Fe(CO)_4I$, prin eliminarea CO . Compuşii de acest fel se obţin şi direct din $Fe(CO)_5$ şi ioduri perfluoroalchilice :

$$Fe(CO)_5 + R_FI \xrightarrow{70^\circ} R_F\text{-}Fe(CO)_4I + CO$$

In cazul fierului se pot obţine compuşi π prin adiţia olefinelor la hidruri :

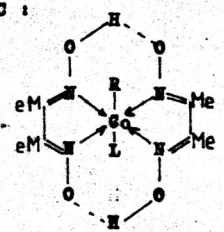
$$(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2H + H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2$$



Co, Rh, Ir

In ultimii ani au stîrnit interes derivaţii chelatici ai dimetilglioximei de tip $Co(D_2H_2)LR$, în care R formează o legătură σ cu metalul, iar L = Py, H_2O etc.

Aceşti compuşi au fost studiaţi ca modele pentru vitamina B_{12}, un compus ce conţine cobalt, coordinat în mod asemănător şi avînd o legătură M -C :



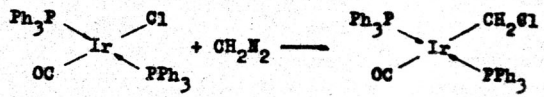
Prin tratarea unui complex de Rh cu reactivi Grignard se obţin derivaţi σ -dierganosubstituiţi :

$$(PR_3)_3RhBr_3 + R'MgBr \longrightarrow (PR_3)_3RhR_2Br \quad (R' = naftil)$$

iar la Ir se obţine la fel :

$$(R_3P)_3IrCl_3 + MeMgCl \longrightarrow {}^{cis}(R_3P)_3IrMe_3$$

Compusul lui Vaska $[(PR_3)_2Ir(CO)Cl]$, reacţionează cu diazometanul prin inserţia unei grupe metilenice în legătura metal - halogen :

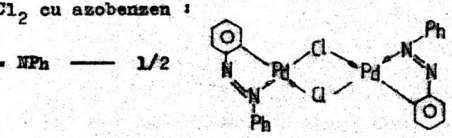


Ni, Pd, Pt.

Pentru aceste elemente sînt caracteristici compuşi σ de tipul bifosfinocomplecşilor izolabili pentru Ni, Pd, Pt fiind gruparea aromatică este orto substituită.

De remarcat ar mai fi tendinţa Pd de a forma legături σ ,

manifestată prin formarea unor compuşi σ -orto substituiţi, la complexarea $PdCl_2$ cu azobenzen :



Platina formează un singur tip de compuşi σ care sînt tetrameri $(Me_3PtX)_4$ (X=Cl,I). Ei se obţin din $PtCl_4$ şi reactivi Grignard. Prin difracţie de raze X s-a stabilit structura clorurii şi iodurii ca fiind :

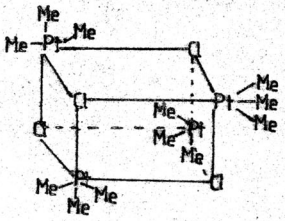


Fig. IX.11 Structura $(Me_3PtCl)_4$

Cu, Ag, Au. Aceste metale formează toate compuşi . La cupru se cunosc derivaţi monovalenţi RCu nestabili dacă R = grupă alchil.

Argintul formează compuşi metalorganici nestabili de forma $(RAg)_2AgNO_3$.

Aurul formează numeroşi derivaţi alchilici şi arilici. Trimetil aurul se prepară din $AuBr_3$ şi metillitiu. El este destul de nestabil (stabil pînă la -40°). Complexarea cu amine, în compuşi de forma Me_3AuL stabilizează legătura Au - alchil. La fel stabilizează şi fosfinele terţiare ($L=PR_3$).

Sînt cunoscuţi unii derivaţi dimeri de tipul $(R_2AuX)_2$ obţinuţi din reacţia între $PyAuCl_3$ şi $IMgCH_3$.

Derivaţi de Au(I) stabilizaţi prin complexare cu fosfine R_3PAuX au fost preparaţi prin tratarea R_3PAuX cu reactivi Li-organici sau Grignard.

Merită remarcată o reacţie interesantă, aceea de „aurare" a hidrocarburilor aromatice, de exemplu a benzenului. Ea se realizează la tratarea benzenului cu $AuCl_3$, caz în care se formează : $(PhAuCl_2)_2$.

IX.2. CARBONILI METALICI

Una din caracteristicile metalelor de tranziţie este proprietatea lor de a forma complecşi cu o serie de molecule neutre ca de exemplu: CO, isocian, fosfinele substituite, arsinele, NO precum şi cu molecule ce posedă orbitale π delocalizate de forma: Py, 2-2' dipiridil, 1-10 fenantrolina.

In majoritatea acestor compuşi atomii metalici se află în stadii de oxidare foarte joase sau chiar zero.

Liganzii citaţi prezintă caracteristica de a stabiliz[illegible] tocmai stadiile joase de oxidare ale metalelor tranziţ[illegible]. Acest lucru este posibil deoarece moleculele, atomii lor, posedă orbitale vacante şi concomitent perechi de electroni solitari.

Orbitalele vacante acceptă electroni de la orbitalele metalice ocupate cu electroni dînd naştere unor legături de tip π care se suprapun peste legăturile σ apărute prin punerea - donarea - în legătură a perechilor solitare ale liganzilor în orbitalele metlice disponibile.

Această legătură π formată în modul menţionat mai sus se numeşte legătură dativă inversă.

Proprietatea liganzilor de a accepte densitate electronică în orbitalele π libere cu energie coborîtă se mai numeşte şi aciditate π (în sensul lui Lewis).

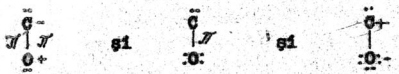
De specificat că în asemenea combinaţii liganzii menţionaţi utilizează orbitale σ pentru a forma legături normale cu metalul şi îşi exercită aciditatea π folosind orbitale π ale căror plane nodale includ axa legăturii σ.

Se poate dovedi modul de combinare a partenerilor prin utilizarea aşa numitului formalism al gazului inert. Aceasta cere ca numărul de electroni de valenţă pe care îi posedă atomul metalic plus numărul perechilor de electroni σ cu care contribuie liganzii să fie egal cu numărul electronilor în atomul gazului inert care urmează în sistemul periodic după metalul respectiv.

Altfel spus, atomul metalic își manifestă în acești compuși tendința de a folosi orbitalele sale de valență nd, (n+1)s și (n+1)p pe cît posibil mai complet în formarea legăturilor cu liganzi.

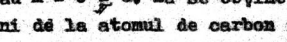
Structura metal - carbonililor

Molecula de oxid de carbon poate exista în mai multe forme canonice :



Ea se poate uni cu metalele tranziționale în 3 moduri diferite :

- Poate fi grupă terminală, în acest caz are loc formarea legăturilor M - C - O sau M - C $\overset{\pi}{\underset{\pi}{}}$ O. Ea se obține prin donarea unei perechi de electroni de la atomul de carbon spre metal. Sînt posibile formele canonice :



S-a dovedit că există cu siguranță în acest caz legături M - C și nu M - O și în majoritatea cazurilor grupele M - C - O sînt lineare.

- A doua posibilitate este legătura dublă sau forma cetonică:

Aceasta apare frecvent în carbonilii polinucleari. Această grupare carbonil care leagă două metale este numită grupare carbonil punte.

- Legătura foarte rar întîlnită.

În carbonilii polinucleari se întîlnesc frecvent, deși nu totdeauna legături metal - metal.

În acești compuși atomii metalici au 9 orbitale de valență nd^5, (n+1)s, $(n+1)p^3$ pe care îi utilizează în întregime pentru formarea legăturilor.

Din datele cunoscute pînă în prezent putem presupune că :

- în grupa M - C $\overset{\pi}{\underset{\pi}{}}$ O terminală, oxidul de carbon donează 2 electroni unui orbital metalic liber ;

- în gruparea CO punte, M(CO)M, fiecare legătură M - C este formată dintr-un electron al metalului și unul al carbonului.

In carbonili de felul $M(CO)_5$, metalul își utilizează 5 orbitale pentru a forma legături σ M - C, legături care își au origine în grupele CO; cele 4 orbitale rămase nefolosite conțin electroni metalici care vor fi puși în legăturile π .

In cazul în care metalul posedă un electron necuplat acesta va fi utilizat aproape invariabil pentru a da legături metal - metal.

Carbonili mononucleari. In cazul acestor compuși vom putea întîlni trei tipuri structurale: octaedric, bipiramidal trigonali și tetraedric.

Carbonili binucleari. In cazul acestora se întîlnesc dimeri în care unitățile structurale sînt legate între ele prin legături metal - metal ca în cazul $Re_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$.

Pe de altă parte unii dimeri de genul $Fe_2(CO)$
turi metal - metal alături de grupe CO punte.

Carbonili polinucleari. Un exemplu de carbonili polinucleari poate fi cazul carbonililor trinucleari. In cazul lor ne putem aștepta la structuri lineare sau ciclice.

Așa de exemplu în cazul $Os_3(CO)_{12}$ structura e sigur ciclică. Alți carbonili ca cel al $Fe_3(CO)_{12}$ presintă probleme dificile. După o serie de controverse s-a căzut de acord că structura sa este liniară. Se pare că el derivă din $Fe_2(CO)_9$ prin înlocuirea unei grupe CO punte printr-o grupă cis $Fe(CO)_4$.

$Co_4(CO)_{12}$ e un exemplu de carbonil tetranuclear care are structura tetraedrică. Atomii cobaltului sînt aranjați în colțurile unui tetraedru.

Rhodiul formează și el un carbonil polinuclear interesant $Rh_6(CO)_{16}$. Structura sa s-a dovedit a fi un octaedru de atomi de Rh cu 2 grupe CO terminale la fiecare atom și grupe CO triplu legate la 4 din cele 8 fețe ale octaedrului.

Carbonili de Cr, Mo, W

Metalele tranziționale din grupa cromului formează carbonili de un singur tip: $M(CO)_6$.

Ca metode de preparare putem indica de exemplu în cazul Cr:

a) Prin barbotarea CO la 50 atm. și temperatura camerei printr-o suspensie de $CrCl_3$ în eter în prezența bromurii de fenil

magneziu la -70°. Această metodă poartă numele de reacţia Job.

b) Prin tratarea unei soluţii piridinice de acetil acetonat de crom cu CO la 100-300 atm. şi 80-170°C în prezenţa Mg sau Zn pulbere.

c) Soluţia eterică a unei săruri cromice tratate cu CO la temperatură şi presiune înaltă în prezenţa unui reducător puternic de genul $Al(C_2H_5)_3$.

$Cr(CO)_6$ este o substanţă cristalină solubilă în eter, clorofom, tetraclorură şi benzen. Este o substanţă foarte stabilă din punct de vedere chimic.

Dintre reacţiile sale mai importante se pot cita :

Reacţia cu un metal alcalin în $NH_3(l)$:

$$Cr(CO)_6 + 2Na = Na_2[Cr(CO)_5] + CO$$

Cu unele amine cum sînt: Py, o phenantrolina sau En, dă naştere la compuşi în care unele din grupele CO sînt înlocuite cu amina respectivă. Aşa de exemplu cu Py se pot obţine : $Cr(CO)_4Py_2$; $Cr(CO)_3Py_3$ etc.

Se poate afirma, cu puţine excepţii, că în urma reacţiilor $Cr(CO)_6$ cu diferiţi agenţi chimici se obţin produşi în care Cr îşi păstrează numărul de coordinaţie 6.

$Mo(CO)_6$ şi $W(CO)_6$ sînt şi ei cristalizaţi, incolori şi se obţin prin reacţii similare cu cele descrise în cazul $Cr(CO)_6$.

Mn Tc Re

Carbonilii acestor elemente au formula generală $M_2(CO)_{10}$ sînt deci carbonili binucleari.

$Mn_2(CO)_{10}$ se obţine prin tratarea MnI_2 şi magneziu în prezenţa CO sub presiune înaltă. Se foloseşc soluţii eterice.

$Re_2(CO)_{10}$ se obţine prin reducerea Re_2O_7 cu CO la 250°C şi 200 atm :

$$Re_2O_7 + 17CO = Re_2(CO)_{10} + 7CO_2$$

De remarcat că Re metalic nu reacţionează cu CO în nici o situaţie.

Carbonilul de Re este un compus stabil din punct de vedere chimic. Nu este atacat de alcali şi acizi minerali concentraţi

şi reci. HNO_3 şi H_2SO_4 conc. la cald îl descompun. Cu halogenii dă naştere unor compuşi de forma $Re(CO)_5X$.
Cu aminele se obţin compuşi $Re(CO)_3Py_2$; $Re(CO)_3P$. Determinările de greutate moleculară în soluţie au indicat că este un dimer. La fel s-a constatat şi în cazul Mn şi Re.

Fe Ru Os

In cazul elementelor din această grupă se vor întîlni atît carbonili mononucleari cît şi polinucleari.

$Fe(CO)_5$ un lichid stabil în aer ce poate fi obţinut :

- prin acţiunea CO la 250 atm. asupra Fe la 200°C ;
- prin acţiunea CO la 200 atm. şi 200°C asupra I_2Fe în prezenţa Cu care joacă rol de acceptor de iod:

$$FeI_2 + 4CO \longrightarrow Fe(CO)_4I_2$$

$$Fe(CO)_4I_2 + 2Cu + CO \longrightarrow Fe(CO)_5 + CuI_2$$

El este o substanţă solubilă în alcool metilic, eter, acetonă şi benzen. Iradiat cu lumina din UV apropiat el formează $Fe_2(CO)_9$ - eneacarbonil de fier.

Ca reacţii mai importante se pot cita :

- Hidroliza în prezenţa acizilor :

$$Fe(CO)_5 + H_2SO_4 = FeSO_4 + 5CO + H_2$$

sau a bazelor :

$$Fe(CO)_5 + 4OH^- = [Fe(CO)_4]^{2-} + CO_3^{2-} + 2H_2O$$

- Cu halogenii reacţionează în solvenţi neapoşi şi formează compuşi de adiţie de forma $Fe(CO)_5X_2$ care spontan trec în $Fe(CO)_4X_2$.
- Cu aminele se obţin $Fe(CO)_5NH_3$; $Fe(CO)_5En$.
- Cu oxidul de azot toate grupările CO sînt înlocuite formîndu-se $Fe(NO)_4$.

$Fe_2(CO)_9$. Se obţine aşa cum am văzut mai sus. Se prezintă sub formă de cristale aurii, triclinice. Încălzit la 50°C formează $Fe_3(CO)_{12}$. Se descompune la 100°C.
$Fe_3(CO)_{12}$. Se obţine prin disproporţionarea $Fe_2(CO)_9$ într-o soluţie de toluen la 70°C. Se mai poate obţine prin oxidarea $Fe(CO)_4H_2$ cu H_2O_2.

Este solubil în solvenţi organici.

Se cunosc şi $Ru_3(CO)_{12}$ şi $Os_3(CO)_{12}$.

Co Rh Ir

Se cunoaşte $Co_2(CO)_8$ care poate fi obţinut astfel :

- Acţiunea directă a CO asupra Co metalic. Reacţia are loc mai bine dacă se lucrează la 220°C şi 250 atm.
- Prin acţiunea CO asupra anumitor compuşi ai Co în prezenţa Cu metalic.

Acest compus este insolubil în apă dar solubil în alcool, eter, CS_2, $Ni(CO)_4$ şi naftalen.

- Reacţionează cu halogenii până la descompunere :

$$Co_2(CO)_8 + 2Br_2 = 2CoBr_2 + 8CO$$

- Cu hidrogenul la 165° şi 120 atm trece parţial în hidrura carbonilului de forma $Co(CO)_4H$.
- Cu NH_3 gazos reacţionează direct dînd o sare de forma :

$$3Co_2(CO)_8 + 12NH_3 = 2\left[Co(NH_3)_6\right]\left[Co(CO)_4\right]_2 + 8CO$$

- Cu NO reacţionează lent la temperatura camerei şi instantaneu la 40°C dînd un lichid roşu de $Co(CO)_3NO$.
- In prezenţa CO sub presiune dă naştere $Co_2(CO)_8$.

Se cunosc compuşi analogi ai Rh şi Ir şi anume: $Rh_2(CO)_8$ şi $Ir_2(CO)_8$. Se pot separa direct prin unirea metalului cu CO la presiune înaltă.

Se cunosc de asemeni carbonili polinucleari ai acestor metale aşa cum ar fi de exemplu : $Co_4(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$.

Aceştia sînt inerţi chimic. Se prezintă sub formă de cristale foarte colorate.

Structura $Co_4(CO)_{12}$ se bazează pe o piramidă trigonală formată din 4 grupe CO şi cu o grupare CO punte de-a lungul fiecărui unghi bazal.

Nichel

$Ni(CO)_4$ se obţine prin sinteză directă. Se trece CO sub presiune peste nichel redus la 50°C. Reacţia se accelerează dacă presiunea creşte la 200 atm. iar temperatura la 250°C .

- Se mai poate prepara prin tratarea la cald a NiI_2 cu CO sub presiune în prezenţa unui metal acceptor de halogen.
- Prin disproporţionarea nichelului monovalent. Se reduce $K_2[Ni(CN)_4]$ cu amalgam de potasiu şi se obţine o soluţie roşie de $K_2[Ni(CN)_3]$. Aceasta absoarbe CO la -9^0 dînd $K_2[Ni(CN)_3CO]$. Soluţia acestuia se tratează cu acid :

$$4K_2[Ni(CN)_3CO] + 2HCl = Ni(CO)_4 + 3K_2[Ni(CN)_4] + 2KCl + H_2$$

Nu se cunosc carbonili de paladiu sau platină.
$Ni(CO)_4$ - este o substanţă puternic diamagnetică.

- Reacţionează cu halogenii pînă la halogenura de nichel.
- Acizii îl atacă :

$$Ni(CO)_4 + H_2SO_4 = NiSO_4 + H_2 + 4CO$$

- Cu aminele formează compuşi de forma $Ni(CO)_2Phen$.

Legătura chimică în carbonilii metalici şi structura lor

Legătura chimică în carbonilii metalici se poate discuta prin ambele teorii: teoria legăturii de valenţă şi teoria orbitalelor moleculare.

Teoria legăturii de valenţă

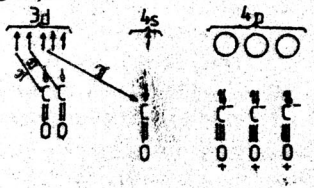
Cr Mo W

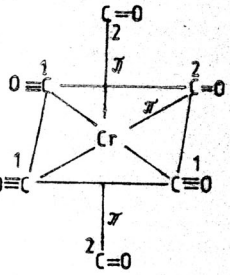
Formula moleculară a hexacarbonililor acestor metale $M(CO)_6$ - presupune o configuraţie octaedrică care a fost de altfel confirmată prin rezultatele experienţelor de difracţie electronică.

Din aceste măsurători au fost cunoscute lungimile legăturiler (Å) :

	M - C	M - O	C - O
Cr	1,92	3,08	1,16
Mo	2,08	3,23	1,15
W	2,06	3,19	1,13

Aplicînd T.L.V putem trasa diagrama orbitalică a $Cr(CO)_6$ de exemplu: $Cr: 3d^5 4s^1$:





Din structura legăturilor prezentată în perspectivă se observă că în acest compus sînt două feluri de legături între Cr şi C: 1) legătură covalentă simplă Cr–C≡O şi 2) legătură dublă : Cr ← C=O. De fapt structura aceasta este una din formele canonice numeroase ale moleculei. Structura reală rezultată din intrarea în rezonanţă a formelor canonice are toate legăturile Cr - C identice.

Legăturile π din moleculă se formează din orbitale d ale atomului metalic.

Din comportarea chimică a $Cr(CO)_6$ şi din datele măsurătorilor fizico-chimice s-a tras concluzia că în adevăr în moleculă se află două feluri de grupe CO.

Grupele (1) sînt legate de metal printr-o singură legătură σ (cu $2e^-$ de la :C ≡O). Aceste grupări pot fi înlocuite cu orice alte molecule capabile să doneze perechi de electroni neparticipanţi (H_2O, $N(CH_3)_3$ etc.

De aceea este normal ca toţi derivaţii $Cr(CO)_6$ în care s-a realizat înlocuirea maximă a grupărilor carbonil să aibă formulele $Cr(CO)_3(A)_3$.

La fel se întîmplă la hexacarbonilii Mo şi W.

Mn Tc Re ($M_2(CO)_{10}$)

Din studiile spectrale (IR) efectuate asupra acestor compuşi s-a reeşit că în molecula lor nu există grupări carbonil punte.

Analizele de difracție a razelor X au pus în evidență prezența unei legături directe metal - metal.

Distanța Re - Re în $Re_2(CO)_{10}$ este 3,02Å față de 2,7Å cît este lungimea unei legături covalente normale.

Fiecare atom de reniu are o configurație octaedrică. Cele două octaedre sînt rotite cu 45° una față de cealaltă.

Avînd în vedere evidența experimentală se poate trasa diagrama orbitalică a acestui compus

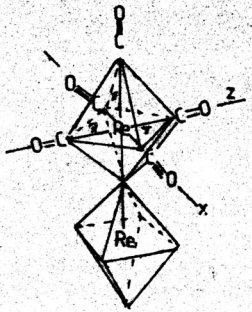


Fig. IX. 12 Structura moleculei $Re_2(CO)_{10}$

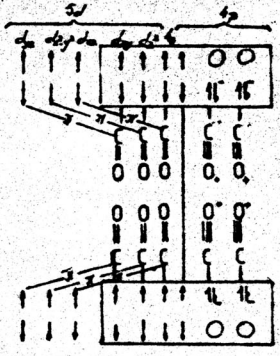


Fig. IX. 13. Diagrama orbitală a $Re_2(CO)_{10}$

Fe Ru Os

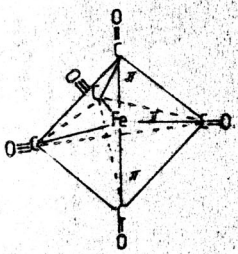
$Fe(CO)_5$: Din determinări de difracții electronice a reeșit că molecula are forma unei bipiramide trigonale regulate. Molecula este diamagnetică. Prin raze X s-a precizat că structura bipiramidal trigonală este ușor distorsionată. Distanța este Fe - C axial = 1,84 Å iar Fe - C trigonal = 1,80 Å .

Diagrama orbitalică construită pentru $Fe(CO)_5$ este :

Fe : $3d^6 4s^2$ (hibridizare dsp^3)

Diagrama orbitală a $Fe(CO)_5$

Din structura legăturilor redată mai jos se poate constata prezenţa a două feluri de grupe CO. In cazul $Fe(CO)_5$ 2 grupe $-C\equiv O$ legate co-ionic pot fi înlocuite cu molecule de Py sau o-phenantrolină ($Fe(CO)_3Py_2$).



Structura $Fe(CO)_5$

Configuraţia bipiramidal trigonală a $Fe(CO)_5$ este nestabilă şi se poate modifica fie spre cea tetraedrică ca în $Fe(NO)_4$ sau spre cea octaedrică ca în $Fe(CO)_4Cl_2$.
Compuşii analogi ai Ru şi Os sînt şi mai puţin stabili decît cel de fier.

$Fe_2(CO)_9$. Structura eneacarbonilului de fier a fost determinată prin metode moderne. Spectrele IR au pus în evidenţă prezenţa unor grupări -CO- punte.

Configuraţia spaţială este următoarea: 2 octaedre distorsionate avînd o faţă comună; grupările C = O terminale se află în colţurile libere ale octaedrului iar grupele CO punte la colţurile feţei comune.

Deviaţia structurii de la cea ideală indică faptul că grupele carbonil terminale sînt deschise iar cele din punte strînse una spre alta.

Pe baza acestor date şi folosind TLV putem trasa diagrama orbitală pentru $Fe_2(CO)_9$: $Fe:\ldots d^6 4s^2$

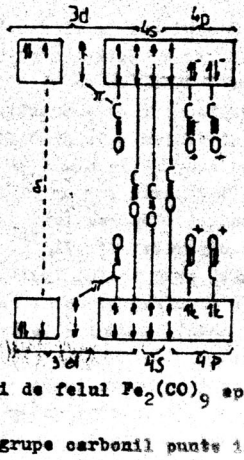


Fig. IX. 14
Diagrama orbitală a
$Fe_2(CO)_9$

In carbonilii metalici de felul $Fe_2(CO)_9$ apar legături metal - metal.

In $Fe_2(CO)_9$ există 3 grupe carbonil punte între cele două 6 grupe sînt legate la cîte unul din cei doi atomi de fier.

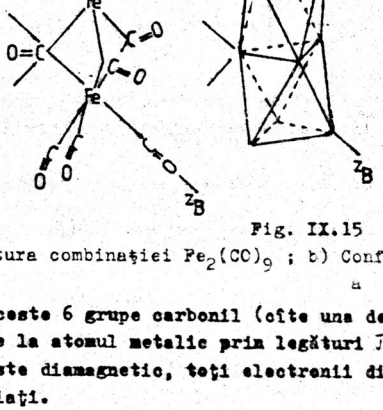


Fig. IX.15

a) Structura combinației $Fe_2(CO)_9$; b) Configurația geometrică a $Fe_2(CO)_9$

Două din aceste 6 grupe carbonil (cîte una de la fiecare atom Fe) sînt legate la atomul metalic prin legături π d.

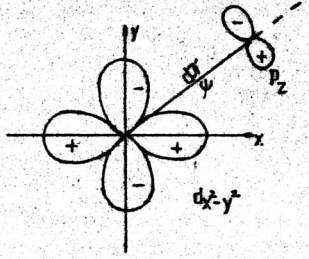
$Fe_2(CO)_9$ este diamagnetic, toți electronii din moleculă trebuie să fie cuplați.

Din cei 5 orbitali 3d ai fiecărui atom de Fe, trei sînt daţi legăturilor cu grupele carbonil şi unul este ocupat cu o pereche solitară. Al 5-lea va fi utilizat pentru formarea legăturii δ cu orbitalul d corespunzător al celuilalt atom de Fe.

Această atribuire este justificată prin existenţa mai multor asemenea compuşi în afară de $Fe_2(CO)_9$. Toţi aceştia, după structura legăturii lor, ar fi trebuit să fie paramagnetici, însă ei erau totuşi diamagnetici.

În toate cazurile: ($Tl_2Cl_9^{3-}$, $W_2Cl_9^{3-}$, etc.) forma moleculei sau ionului este astfel încît 2 atomi metalici, fiecare posedînd cîte 1 electron necuplat, sînt legaţi între ei aşa fel încît distanţa metal - metal este egală cu de 2 ori raza covalentă a metalului.

Metalul este în hibridizare octaedrică. În planul XY sînt patru legături σ. Orbitalul dx^2-y^2 formează legături π d dirijate de-a lungul uneia din aceste legături .



Legătura δ între doi atomi de fier este formată de un orbital hibrid care rezultă din combinarea liniară a orbitalelor dxz şi dyz.

Funcţiile de undă ale celor doi orbitali hibrizi sînt :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{dxz} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{dyz}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{dxz} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{dyz}$$

Fiecare hibrid conţine 1/2 din norul de sarcină de la fiecare din orbitalii atomici din care provine ;

Ψ_1 este format prin combinarea 1/2 din partea cu simetrie pozitivă a unei funcţii de undă atomice cu 1/2 de regiune cu simetrie pozitivă a celui de al doilea atom , pentru a forma lobul de simetrie pozitivă pentru hibrid ; în mod asemănător pentru simetria negativă .

Ψ_2 este format prin combinarea întregii regiuni cu simetrie pozitivă a unui orbital atomic cu regiunea întreagă cu simetrie negativă a altui orbital atomic.

Ψ_1 formează un orbital d în care planul vertical este dat de coordonatele $\Theta = 0^\circ$ şi $\Phi = 45^\circ$

Ψ_2 formează un orbital d în planul notat cu $\Theta = 45^\circ$ şi $\Phi = 45^\circ$.

Orbitalul hibrid folosit pentru legătura d-d între atomii de fier este Ψ_2 .

Acest orbital se aşează paralel cu planul uneia dintre feţele octaedrului . Această faţă este comună ambelor octaedre.

Astfel , Ψ_2 se suprapune lateral cu un orbital asemănător de la celălalt atom de fier şi se formează o legătură σ cu axa aflată la 90° faţă de faţa comună.

Ψ_1 este ocupată de o pereche solitară.

Configuraţia geometrică a moleculei este : două octaedre cu o faţă comună .

Axa legăturii σ între doi atomi de fier trece prin centrul feţei comune .

Distanţa C-O în carbonili punte este de 1,3 Å .

$Fe_3(CO)_{12}$. In carbonilul trinuclear $Fe_3(CO)_{12}$ cei trei atomi de fier sînt situaţi în colţurile unui triunghi.

Fiecare atom de fier este legat la trei grupe CO terminale şi două grupe CO punte .

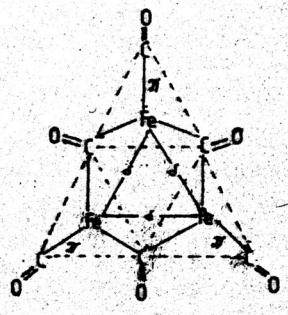


Fig.IX.16 Planul ecuatorial al moleculei $Fe_3(CO)_{12}$

Distanţa Fe-Fe este 2,8o Å şi indică că există legături metal-metal.

Structura a fost explicată prin teoria orbitalelor moleculari (J.Inorg.Nucl.Chem.,5,1958,289).

In teoria legăturii de valenţă fiecare atom de fier este hibridizat bipiramidal trigonal (dz^2sp^3). Cele trei bipiramide trigonale sînt aranjate aşa fel încît grupele CO punte să fie puse în comun la două colţuri ecuatoriale ale fiecărei bipiramide de către ambele piramide.

Configuraţia orbitală a fiecărui atom de fier se vede în figura IX. 17 .

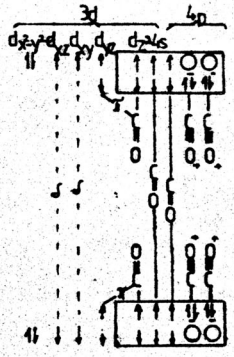
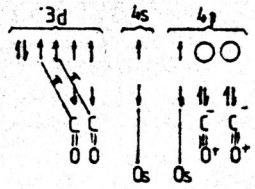


Fig. IX.17 Diagrama orbitală a $Fe_3(CO)_{12}$
Diagrama este concepută pentru doi atomi de Fe

In ce privește structura $Os_3(CO)_{12}$ aceasta are fiecare atom de osmiu legat de patru grupe CO terminale ; nu există grupe CO punte iar cei trei atomi de osmiu formează un triunghi. De fapt sînt trei octaedre legate prin muchii comune.

Diagrama orbitală a $Os_3(CO)_{12}$ trasată pentru un singur atom metalic este următoarea :



Co Rh Ir

$Co_2(CO)_8$. Structura sa este analogă cu cea a $Fe_2(CO)_9$ cu excepția faptului că aici se găsesc doar două grupe CO punte.

Presupunînd că hibridizarea cobaltului este octaedrică se poate trasa diagrama orbitalică cît și configurația moleculei :

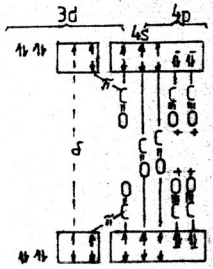


Fig. IX. 18 .Diagrama orbitala a $Co_2(CO)_8$

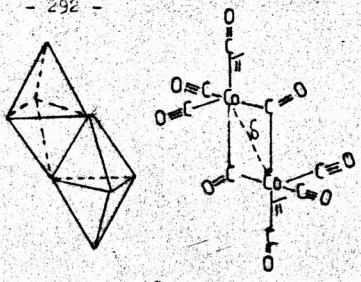


Fig. IX. 19. Configuraţia şi structura legăturilor în molecula $Co_2(CO)_8$

In cazul $Co_2(CO)_9$ care apare prin reacţia $Co_2(CO)_8$ cu CO legătura Co - Co este înlocuită printr-o grupare CO punte.

In cazul carbonililor polinucleari de felul $Co_4(CO)_{12}$ structura este o piramidă trigonală formată din patru grupe CO, cu o grupare CO punte de-a lungul fiecărui unghi bazal.

Nichel. Prin difracţie electronică se demonstrează că $Ni(CO)_4$ are o configuraţie tetraedrică. Grupul Ni - C - O este linear. Distanţa Ni - C = 1,82 Å iar C - O = 1,15 Å. Spectrele Raman arată că unele din grupele CO sînt triplu legate :C≡O.

Deoarece atomul de nichel este tetraedric hibridizat în acest compus se poate trasa diagrama orbitalică :

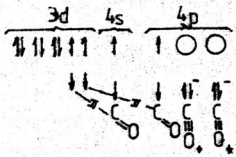


Fig. IX. 20. Diagrama orbitală a moleculei $Ni(CO)_4$

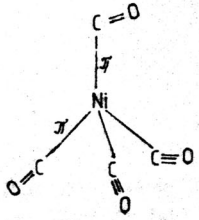


Fig. IX. 21. Structura legăturilor în molecula $Ni(CO)_4$

Comportarea sa confirmă această structură.

In reacţiile sale cu o-fenantrolina sau diarsina 2 grupe -C≡O sînt înlocuite cu aceşti liganzi formîndu-se compuşi de forma

$Ni(CO)_2$phen ; $Ni(CO)_2$diars.

Teoria orbitalelor moleculare

In cadrul acestei teorii se presupune că în carbonilii metalici există în primul rînd o suprapunere dativă a orbitalului σ ocupat cu electroni ai carbonului cu un orbital σ liber al metalului (leg. M-C, σ), iar în al doilea rînd o suprapunere dativă a unui orbital ocupat d π sau un hibrid dp π al metalului ocupat cu electroni cu un orbital π π de antilegătură ; liber de electroni al oxidului de carbon :

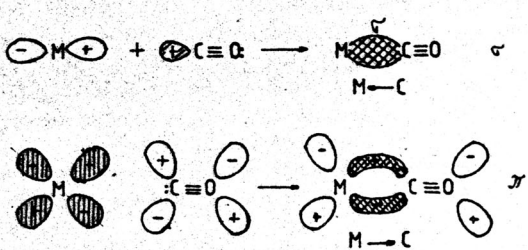


Fig. IX.22. Formarea legăturilor M-CO în viziunea teoriei orbitalilor moleculari

Acest mecanism de legătură constă din alunecarea electronilor metalului în orbitalele CO şi astfel îi vor creşte bazicitatea. Altfel spus vor creşte bazicitatea orbitalei σ a carbonului; Simultan alunecarea electronilor spre metal în legătura σ tinde să facă gruparea CO pozitivă sporind tăria acceptoare a orbitalelor π .

Pe scurt putem preciza că efectele formării legăturii σ întăresc legătura π şi invers.

Indicaţii asupra naturii multiple M - CO se pot obţine prin evaluarea lungimii legăturilor şi interpretarea spectrelor de absorbţie (vibraţie).

Se poate prevedea că în compuşii în care legătura dativă inversă de la M → CO se întăreşte, firesc este ca legătura C≡O să devină mai slabă.

Cu alte cuvinte, vom putea pune în evidenţă practic acest lucru prin măsurarea lungimii legăturii M - C pe de o parte şi C≡O pe de altă parte.

Din cele cunoscute pînă acum legătura CO în oxidul de carbon este 1,128 Å . În carbonilii metalici lungimea legăturii C ≡ O este ~1,15 Å. Se constată deci o creştere de ~ 0,02 Å.

Pentru distanţa M - C, sensibilitatea faţă de ordinul legăturii este destul de mare.

În acest sens s-au făcut o serie de calcule şi aprecieri în cazul Cr^0, Fe^0, Ni^{II} deducîndu-se că legăturile M - C în carbonilii acestor metale sînt cu 0,30 Å mai scurte decît ar trebui să fie în legăturile simple.

Făcînd comparaţie între compuşi M - CO şi M - X şi folosind raza covalentă pentru X, (calculînd raza legăturii covalente simple a carbonului de 0,70 Å), s-a obţinut lungimea unei legături simple M - CO. Din teorie şi calcule se deduce că legătura Mo - CO de exemplu trebuie să fie 2,32 ± 0,02 Å .

În realitate ea este 1,94 ± 0,01 Å deci aportul legăturii π este foarte bine evidenţiat.

Din spectrele de vibraţie ale carbonililor metalici se poate de asemeni verifica direct şi chiar semicantitativ legătura multiplă M - C.

Se compară direct frecvenţele de întindere ν CO din oxidul de carbon şi din carbonilii metalici.

CO are frecvenţa de întindere la 2143 cm^{-1}. Grupele CO terminale în carbonili neutri o au la 2125 - 1900 cm^{-1} fapt ce arată modificarea modului de legare.

BIBLIOGRAFIE

1. F.BASOLO, R.G.PEARSON - Mechanism of Inorganic Reactions ,New-York- John Willey , 1960
2. MARIA BREZEANU ,PETRE SPACU - Chimia combinaţiilor complexe , Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974
3. E. CARTMELL , G.W.A. FOWLESS - Valency and Molecular Structure , London , 1961
4. M. CLYDE Jr., J. SELBIN , Theoretical Inorganic Chemistry , Izd. "Himia",Moskva, 1969
5. F.D. COTTON - Progress in Inorganic Chemistry ,vol.I, Interscience Publishers, New-York-London,1959
6. F.COTTON , J. WILKINSON , Advanced Inorganic Chemistry, Intercience Publishers, 1962
7. Ph.J.DURRANT, B. DURRANT , Introduction to Advanced Inorganic Chemistry ,Longmans ,1962
8. I. GRECU , M.NEAMTU , Implicaţii biologice şi medicale ale chimiei anorganice , Ed.Junimea, Iaşi,1982
9. I. HAIDUC , Chimia complecşilor metalorganici ,Editura ştiinţifică , Bucureşti , 1974
10. I. HAIDUC , Introducere în chimia ciclurilor anorganice, Ed. Acad. RSR ,Bucureşti ,1960
11. V.V. KORSAK , Progrese în chimia polimerilor , Editura ştiinţifică, Bucureşti , 1968
12. A.B.P. LEVER , Inorganic Electronic Spectroscopy ,Esevied, Amsterdam-London -New York , 1968
13. GHEORGHE MARCU , Chimia compuşilor coordinativi ,Ed.Acad. RSR ,Bucureşti, 1984
14. J.N. MINELL ,S.F.A. KETTLE ,Valence Theory ,John Willey et Sons Ltd , 1965
15. I.G. MURGULESCU , Introducere în Chimia fizică, vol. I , Ed. Acad. RSR ,Bucureşti, 1976
16. D. NEGOIU , Tratat de Chimie anorganică , vol.I, Ed. Tehnică , Bucureşti, 1972

17. D. NEGOIU , Structura electronică a combinaţiilor complexe , Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti ,1974

18. D. NEGOIU , M. NEGOIU , Structura combinaţiilor anorganice , Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987

19. C.D. NENITESCU , Chimie generală, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972

20. LINUS PAULING , The Nature of the Chemical Bond , Cornell University Press, 1960

21. C.S.G. PHILIPS , R.J.P. WILLIAMS , Inorganic Chemistry, II. Metals , Clarendon Press, Oxford, 1966

22. A.POPESCU , E.ANGELESCU ,Procese catalitice în chimia hidrocarburilor , Editura didactică şi pedagogică , Bucureşti ,1976

23. L. ROMAN , O. BIRZU , Implicaţii biomedicale ale combinaţiilor complexe, Ed.Dacia, Cluj Napoca , 1979

24. PETRE SPACU şi colab. , Tratat de chimie anorganică, vol. III, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978 .

25. M. STRAJESCU , F. TEODOR , Elemente de chimie bioanorganică , Ed.Dacia ,Cluj-Napoca, 1979 .